



Escola Universitària d'Enginyeria
T cnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona

UNIVERSITAT POLIT CNICA DE CATALUNYA

Volum 1

Memòria – Pressupost

TREBALL DE FI DE GRAU

“ IMPRESSIÓ 3D DE MATERIALS CERÀMICS BASE ZIRCÒNIA PER APLICACIONS DENTALS”

TFG presentat per obtenir el títol de GRAU en
ENGINYERIA MECÀNICA per
Daniel López Moreno

Barcelona, 11 d'Octubre de 2016

Directora: Gemma Fargas Ribas

Codirector: Joan Josep Roa

Departament de Ciència i Enginyeria dels Materials i Enginyeria Metal l rgica (CMEM)

Universitat Polit cnica de Catalunya (UPC)

ÍNDEX VOLUM

Índex volum.....	3
Índex memòria.....	7
Resum.....	10
Resumen	10
Abstract	11
Agraïments	13
Capítol 1: Introducció.....	15
1.1. Ceràmics base zircònia	16
1.1.1. Característiques generals	16
1.1.2. Estabilitzants e influència en l'òxid de zircònia (ZrO ₂)	18
1.1.3. Microestructura	22
1.1.4. Propietats mecàniques	25
1.1.5. Mecanisme augment de la tenacitat de fractura	27
1.1.6. Degradació hidrotèrmica	28
1.1.7. Aplicacions	31
1.2. Cèria com estabilitzant	34
1.2.1. Característiques generals	34
1.2.2. Microestructura i propietats	35
1.2.3. Avantatges e inconvenients	35
1.2.4. Aplicacions	36
1.3. Tècniques de conformat.....	37
1.3.1. Impressió 3D	37
1.3.2. Tècnica Sol-Gel	41
1.3.3. Compactació isostàtica en fred (CIP)	43
1.4. Estat de l'art de la impressió 3D	44
Capítol 2: Objectius	46
Capítol 3: Mètodes experimentals.....	47
3.1. Materials.....	48
3.2. Preparació del material	49
3.3. Tècniques de conformat.....	50
3.3.1. Impressió 3D mitjançant l'ús de dos materials	50
3.4. Preparació de les mostres	61
3.4.1. Desbast/Polit	61
3.4.2. Degradació hidrotèrmica	63

3.5.	Microscòpia	63
3.5.1.	Scanning Electron Microscopy (SEM).....	64
3.5.2.	Microscòpia Làser Confocal	65
3.5.3.	Microscòpia òptica	66
3.5.4.	Tècnica EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)	67
3.6.	Assaigs mecànics	68
3.6.1.	Microduresa Vickers.....	68
3.6.2.	Densitat del material	70
3.6.3.	Assaig de ratllat "Scratch Test".	71
Capítol 4:	Resultats	72
4.1.	Composició del material base	72
4.2.	Caracterització de les mostres fabricades	78
4.2.1.	Procés de degradació hidrotèrmica: Aspectes visuals	78
4.2.2.	Porositat superficial	80
4.2.3.	Densitat	86
4.2.4.	Mida de gra mitjançant "Scanning Electron Microscopy (SEM)"	89
4.2.5.	Variació del percentatge de cèria amb la profunditat (EDS)	95
4.3.	Propietats dels materials ceràmics fabricats	100
4.3.1.	Duresa.....	100
4.3.2.	Scratch	107
Capítol 5:	Conclusions	116
Capítol 6:	Treballs futurs	118
Capítol 7:	Impacte medioambiental.....	119
Capítol 8:	Bibliografia	120
Capítol 9:	Pressupost.....	127



Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Memòria

TREBALL DE FI DE GRAU

A background image of a large, ornate building with a central tower and many windows, likely a university building.

“ IMPRESSIÓ 3D DE MATERIALS CERÀMICS BASE ZIRCÒNIA PER APLICACIONS DENTALS”

TFG presentat per obtenir el títol de GRAU en
ENGINYERIA MECÀNICA per
Daniel López Moreno

Barcelona, 11 de Octubre de 2016

Directora: Gemma Fargas Ribas

Codirector: Joan Josep Roa

Departament de Ciència i Enginyeria dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica (CMEM)

Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

ÍNDEX MEMÒRIA

Índex volum.....	3
Índex memòria.....	7
Resum.....	10
Resumen	10
Abstract	11
Agraïments	13
Capítol 1: Introducció.....	15
1.1. Ceràmics base zircònia	16
1.1.1. Característiques generals	16
1.1.2. Estabilitzants e influència en l'òxid de zircònia (ZrO ₂)	18
1.1.3. Microestructura	22
1.1.4. Propietats mecàniques	25
1.1.5. Mecanisme augment de la tenacitat de fractura	27
1.1.6. Degradació hidrotèrmica	28
1.1.7. Aplicacions	31
1.2. Cèria com estabilitzant	34
1.2.1. Característiques generals	34
1.2.2. Microestructura i propietats	35
1.2.3. Avantatges e inconvenients	35
1.2.4. Aplicacions	36
1.3. Tècniques de conformat.....	37
1.3.1. Impressió 3D	37
1.3.2. Tècnica Sol-Gel	41
1.3.3. Compactació isostàtica en fred (CIP)	43
1.4. Estat de l'art de la impressió 3D	44
Capítol 2: Objectius	46
Capítol 3: Mètodes experimentals.....	47
3.1. Materials.....	48
3.2. Preparació del material	49
3.3. Tècniques de conformat.....	50
3.3.1. Impressió 3D mitjançant l'ús de dos materials	50
3.4. Preparació de les mostres	61
3.4.1. Desbast/Polit	61

3.4.2.	Degradació hidrotèrmica	63
3.5.	Microscòpia	63
3.5.1.	Scanning Electron Microscopy (SEM).....	64
3.5.2.	Microscòpia Làser Confocal	65
3.5.3.	Microscòpia òptica	66
3.5.4.	Tècnica EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)	67
3.6.	Assaigs mecànics	68
3.6.1.	Microduresa Vickers.....	68
3.6.2.	Densitat del material	70
3.6.3.	Assaig de ratllat "Scratch Test".	71
Capítol 4:	Resultats	72
4.1.	Composició del material base	72
4.2.	Caracterització de les mostres fabricades	78
4.2.1.	Procés de degradació hidrotèrmica: Aspectes visuals	78
4.2.2.	Porositat superficial	80
4.2.3.	Densitat	86
4.2.4.	Mida de gra mitjançant "Scanning Electron Microscopy (SEM)"	89
4.2.5.	Variació del percentatge de cèria amb la profunditat (EDS)	95
4.3.	Propietats dels materials ceràmics fabricats	100
4.3.1.	Duresa.....	100
4.3.2.	Scratch	107
Capítol 5:	Conclusions	116
Capítol 6:	Treballs futurs	118
Capítol 7:	Impacte medioambiental.....	119
Capítol 8:	Bibliografia	120
Capítol 9:	Pressupost.....	127

RESUM

La impressió 3D està començant a abastar en l'actualitat un gran nombre d'aplicacions. Aquesta tècnica s'ha desenvolupat durant les últimes dècades degut a que pot comportar una millora del processos de fabricació ja establerts. En el camp dels ceràmics base zircònia, aquesta nova tècnica s'està establin amb força degut a la gran versatilitat que presenta en els camps d'odontologia i d'àmbit mèdic, a causa d'una bona biocompatibilitat amb el cos humà. A més a més, presenten unes bones propietats mecàniques que fan que continuen seguint sent investigats en la actualitat.

En aquest treball de fi grau, s'ha dissenyat un nou mètode d'impressió 3D mitjançant l'ús de dos extrusors. Això ha permès conformar nous objectes compostos de dos materials, els quals poden aportar una nova aplicació al sector mèdic. Aquest nou mètode s'ha aconseguit configurant de nou els paràmetres de la impressora, creant una peça composta mitjançant un programa de CAD.

Posteriorment, calibrant les coordenades d'impressió, s'ha aconseguit imprimir uns cubs formats en el seu interior per el material base (ZrO_2), amb una pel·lícula exterior envoltant d'altre material (CeO_2), on la diferència entre aquestes ha estat la composició molar. Finalment, mitjançant la realització de diferents assaigs, s'han comparat algunes de les propietats mecàniques i microestructurals de les provetes, amb la finalitat de comprovar si mitjançant la impressió 3D es pot generar nous materials ceràmics resistents a la degradació hidrotèrmica.

RESUMEN

La impresión 3D está empezando a abarcar en la actualidad un gran número de aplicaciones. Esta técnica se ha desarrollado durante las últimas décadas debido a que puede conllevar una mejora de los procesos de fabricación ya establecidos. En el campo de las cerámicas base circona, esta nueva técnica se está estableciendo con fuerza debido al gran versatilidad que presenta en los campos de odontología y de ámbito médico, debido a una buena biocompatibilidad con el cuerpo humano. Además, presentan unas buenas propiedades mecánicas que hacen que continúen siendo investigados en la actualidad.

En este trabajo de fin grado, se ha diseñado un nuevo método de impresión 3D mediante el uso de dos extrusores. Esto ha permitido conformar nuevos objetos compuestos de dos materiales, los cuales pueden aportar una nueva aplicación en el sector médico. Este nuevo método se ha conseguido configurando de nuevo los parámetros de la impresora, creando una pieza compuesta mediante un programa de CAD.

Posteriormente, calibrando las coordenadas de impresión, se ha conseguido imprimir unos cubos formados en su interior por el material base (ZrO_2), con una película exterior envolvente de otro material (CeO_2), donde la diferencia entre éstas ha sido la composición molar. Finalmente, mediante la realización de diferentes ensayos, se han comparado algunas de las propiedades mecánicas y microestructurales de las probetas, con el fin de comprobar si mediante la impresión 3D se puede generar nuevos materiales cerámicos resistentes a la degradación hidrotérmica.

ABSTRACT

3D printing is beginning to cover a large number of applications. This technique has been developed in recent decades due to it can lead to improved processes already established in manufacturing. In the field of zirconia-based ceramics, this new technique is being established with force due to the great versatility that presents in the fields of dentistry and medical field, due to good biocompatibility with the human body. Furthermore, they have good mechanical properties that make continue to remain investigated.

In this final work degree, it has designed a new method of 3D printing using two extruders. This has allowed to form new objects composed of two materials, which can contribute a new application in the medical sector. This new method has been achieved by reconfiguring the printer settings, creating a composite piece using a CAD program.

Subsequently, calibrating the coordinates of the printing, it has been achieved printed cubes formed therein by the base material (ZrO_2), with an outer envelope film of another material (CeO_2), where the difference between them has been the molar composition. Finally, by performing various tests, it has been compared the mechanical properties of some and microstructural specimens in order to see if by 3D printing, can generate new ceramic materials resistant to hydrothermal degradation.

AGRAÏMENTS

Vull agrair primerament, el suport tant necessari de la meua tutora Gemma Fargas Ribas i del meu tutor Joan Josep Roa, així com el dels tècnics Ferran, Isaac i Fernando, sense ells aquest treball no haguera sigut possible.

També vull agrair als meus companys de treball de fi de grau com Lara, Javier i Oriol els grans moments que hem passat junts, fent que les hores que hem passat imprimint e investigant hagin sigut més amenes.

També vull agrair el suport rebut per la meua família tots aquest anys. Gràcies als meus pares Maribel i Feliciano per tot. També vull agrair aquest treball a les meues àvies Isabel i Juana per tot el afecte que he tingut per parts d'elles.

Gràcies per tot.

CAPÍTOL 1:

INTRODUCCIÓ

En la actualitat, a nivell industrial busquem materials que ens permetin obtenir excel·lents combinacions de les seues propietats a un cost relativament baix. La zircònia és un clar exemple d'ells. Aquest òxid cristal·lí ens ha permès obtenir una gran relació de propietats mecàniques, similars als acers tal i com deia Garvie [1]. Les aplicacions de la zircònia són tant a nivell estructural avançat com a nivell biomèdic, gràcies a que presenta una alta compatibilitat amb el cos humà [1,2].

Aquest capítol introductori es subdivideix en quatre apartats:

- (i) En el primer apartat, es pot veure les característiques generals de la zircònia com a material base, la seua microestructura, les seues propietats mecàniques corresponents, els diferents tipus de estabilitzants i les seues principals aplicacions a nivell industrial. Un altre tema que es tractarà és la degradació hidrotèrmica, ja que és el fenomen per excel·lència que causa una atenuació de les propietats del material. També es parlarà de les possibles solucions que existeixen actualment per evitar aquest fenomen.
- (ii) En el segon apartat, es mostraran les característiques generals que té l'òxid de ceri, es veurà tan mateix, les seues propietats i les aplicacions actuals. Un dels motius d'introduir aquest òxid, és la relació que té per evitar el problema de degradació, a més a més, és altre material utilitzat durant aquest treball de fi de grau.

- (iii) En el tercer apartat, es parlarà de les diferents tècniques més emprades en la actualitat per a conformar el material ceràmic. Aquestes tècniques són: la impressió 3D, compactació isostàtica en fred (CIP) i per últim, la tècnica Sol-Gel.
- (iv) En el quart i últim apartat, es parlarà de la evolució de la tècnica de impressió 3D en materials ceràmics, ja que és un dels avanços més importants a nivell industrial al llarg del segle XXI.

1.1. Ceràmics base zircònia

1.1.1. Característiques generals

La zircònia (ZrO_2) és un òxid cristal·lí d'aspecte blanc [Figura 1]. Aquest material s'extrau a partir dels seus dos principals minerals que provenen de la naturalesa, la Badelita (ZrO_2 impur) i el Zircó ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$). El més comú i el més fàcil de trobar es l'últim, ja que es pot trobar en forma de sorra en algunes regions dels Estats Units, Sud d'Àfrica i Austràlia. El òxid de zirconi (ZrO_2) va ser descobert en 1789 per el químic alemany Martin Heinrich Klaproth, on justament el va extraure del mineral anomenat anteriorment, el Zircó. [2,4].



Figura 1. Pols de d'òxid de zircònia (ZrO_2).

Per obtenir aquest òxid, el primer que s'ha de fer és extreure la sorra i graveta dels llocs on normalment sol haver-hi més contingut d'aquest minerals, solen ser zones costeres. Després de l'extracció del material brut, s'ha de obtenir el Zircó i la Badelita. Per això, primer s'ha de separar aquets minerals dels materials innecessaris com el silicat, ilmenita i rútil. Posteriorment mitjançant un procés de refinació, es podrà obtenir de cada un dels dos el material final, l'òxid de Zircònia (ZrO_2). Finalment, per ser utilitzat a nivell industrial, es prepararà en forma de pols mitjançant un procés de trituració i demolició.

Aquest material ha estat molt utilitzat i investigat avui en dia, ja que la gran combinació de propietats que presenta amb la gran quantitat de aplicacions en les quals s'utilitza, fan que aquest material estigui present en molts àmbits.

Per exemple, en els últims darrers anys, la zircònia ha sorgit com a un nou material prometedor per usos biomèdics degut a les excel·lents propietats que conté degut al seu mecanisme de resistència a la transformació.

L'òxid de zircònia (ZrO_2) és polimòrfic de forma natural, aquest material conté diferents estructures cristal·lines a diferents temperatures sense canvi en la composició química fent que sigui inestable.

Existeixen tres tipus de estructures cristal·lines: monocínica (m), tetragonal (t) i cúbica (c). La zircònia es troba estable en la fase monocínica des de temperatura ambient fins als 1170°C aproximadament. Des dels 1170°C fins als 2370°C , es forma zircònia en fase tetragonal i finalment, des dels 2370°C fins al punt de fusió (2680°C) es troba de manera cúbica [3], com es pot veure en la Figura 2.

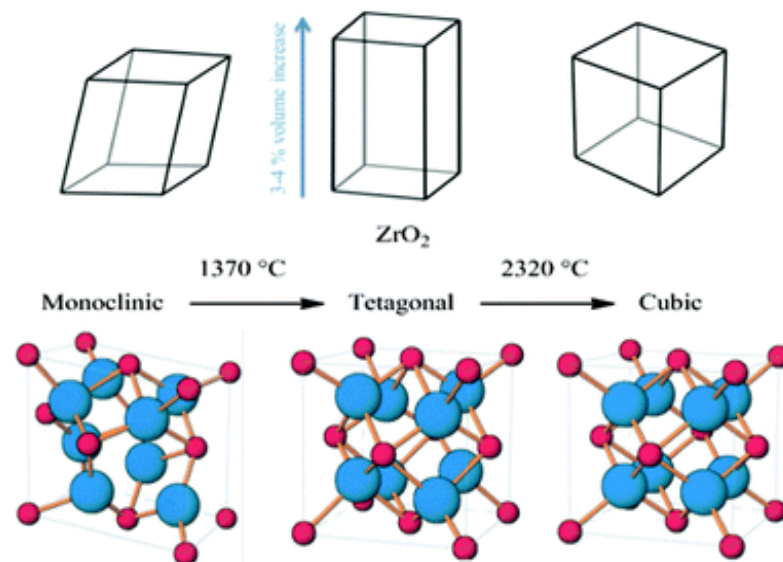


Figura 2. Estructura cristal·lina de d'òxid de zircònia (ZrO_2).

El problema de la zircònia radica durant el procés de conformació, quan es refreda des de la fase tetragonal fins a la fase monocínica ($t \rightarrow m$). Durant aquesta transformació de caràcter martensític, a una temperatura entre els 850°C - 1170°C sense difusió, hi ha un canvi de volum d'expansió entorn al 4-5% degut al moviment simultani i continu dels àtoms que conformen aquesta microestructura, fent així, que apareguin microesquerdes en la superfície del material que degraden les seues propietats.

Per evitar aquest canvi, s'ha de aprofitar les millors propietats d'aquest. Es necessita mantenir estable la estructura tetragonal a temperatura ambient, això s'aconsegueix amb la estabilització amb altres òxids, com l'òxid de ceri (CeO_2), l'òxid de calci (CaO), l'òxid de magnesi (MgO) i el Itri (Y_2O_3), per tal de igualar el augment de la concentració de buits de l'oxigen que es produeix degut al augment de la temperatura en el material.

Altres efectes que apareixen durant la transformació martensítica de la fase tetragonal a la monoclínic són el mecanisme de augment de tenacitat [Figura 14], del qual es parlarà posteriorment en el apartat 1.1.5. Degut al canvi de volum que pateix el material es generen altes tensions de compressió que s'oposen a la propagació de les microfissures.

El principal problema d'aquest material, que pot causar una pèrdua de les seues propietats, és la degradació hidrotèrmica (LTD, sigles en anglès). Aquest fenomen en el qual el material està exposat a medis humits durant un període de temps, fa que la fase tetragonal es pugui transformar espontàniament a fase monoclínic en la superfície del material a temperatures i pressions entorn als 130°C i 2 bars.

Aquest fenomen, on es parlarà més profundament en el apartat 1.1.6, ha causat un gran revol degut a que en els últims anys, pacients amb pròtesis fabricades amb aquest material han patit un gran desgast degut a aquesta degradació [7].

Actualment, aquest material ceràmic ha estat molt emprat a nivell industrial en diferents sectors, el qual permet que aquest continuï seguint sent investigador. Els sectors més involucrats en el ús d'aquest material solen ser de àmbit biomèdic (implants dentals i femorals), àmbit de la aviació (*Thermal Barrier Coatings*, TBC's), àmbit químic (cèl·lules de combustible), àmbit energètic (producció/purificació H₂) [5], àmbit electrònic (senyors) i àmbit estructural, entre altres.

Això es degut, a que la zircònia està caracteritzada per ser un dels materials ceràmics que combinen una gran quantitat de propietats com altes dureses, mòdul elàstic, estabilitat química, baix coeficient de fricció, resistència al desgast, resistència mecànica i elevada tenacitat a la fractura, sent un material amb característiques similars al dels acers [6].

Aquest material presenta tant avantatges com desavantatges, entre els avantatges, en front a altres materials, tenim una llarga durabilitat, una alta resistència a les temperatures, són biocompatibles amb el cos humà i es necessita poc material per cobrir les necessitats que desitgem. Com per exemple: Capes de entorn als 100-400µm en els àleps dels avions [10] o l'ús de menys material en implants biomèdics.

També aquests materials presenten una sèrie de desavantatges, el qual fan que no pugin ser útils per algunes aplicacions. La extrema resistència fa que aquest material es comporti com un material abrasiu enfront a altres materials i que per exemple, en el sector dental es dificulta la visualització de les càries per sota del implant.

1.1.2. Estabilitzants e influència en l'òxid de zircònia (ZrO₂)

Els materials ceràmics base zircònia s'anomenen per les seues sigles en anglès com a **ZTC** (*ZrO₂ Toughened Ceramics*), aquest nom és una de les diferents famílies en les quals poden agrupar-se aquests materials [8]. Dins d'aquesta família es troben un dels subgrup d'estabilitzants més importants i utilitzats en la actualitat:

- *Fully Stabilized Zirconia (FSZ)*: La zircònia es troba en la seua fase cúbica estabilitzada amb un gran número de dopants, els quals estabilitzen la estructura a temperatura ambient. Aquesta fase requereix un número major concentració de vacants que la fase tetragonal, degut a que presenta un número de coordinació igual a 8.
- *Tetragonal Zirconia Polycrystals (TZP)*: La zircònia està composta entorn al 100% en la seua fase tetragonal, amb una distribució de gra al voltant de la micra (Figura 3). Generalment se estabilitza amb òxids com el Itri o Ceri amb el seu corresponent percentatge molar davant del la sigla del estabilitzant per donar nom a la seua nomenclatura. Per exemple , el 12Ce-TZP significa que es una zircònia, on la seua estructura presenta una forma tetragonal estabilitzada que conté un 12% molar de CeO_2 . Les temperatures de sinterització estan entorn als 1400-1600°C. Estan caracteritzats per tindre una gran tenacitat on poden suportar tensions de fractura de uns 700 MPa. També, tenen una gran duresa entorn als 1000-1200 HV, baixa porositat, alta densitat i grans forces de compressió aproximadament entorn als 2000 MPa [9].

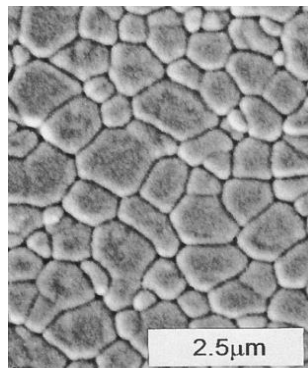


Figura 3. Exemple d'imatge de una estructura Y-TZP feta amb un microscopi electrònic de rastreig (SEM) [18].

- *Partially Stabilized Zirconia (PSZ)*: La zircònia parcialment estabilitzada, està formada per grans relativament majors de fase cúbica amb precipitats en forma el·líptica de fase tetragonal, i també, de petits grans de zircònia tetragonal metaestable. També la zircònia en fase monoclinica pot estar present en grans cúbics i en els límits de gra. S'obté mitjançant la adició de altes concentracions d'òxids estabilitzants (8-10% molar) i escalfant-lo a una temperatura de sinterització al voltant dels 1600°C. El mecanisme de augment de la tenacitat té un paper clau en els PSZ quan es troba una esquerda. Els grans cúbics estan limitant els precipitats tetragonals que volen expandir i alliberar la seua energia associada. Quan aquests grans s'enfronten amb una punta de propagació d'esquerdes, la fase tetragonal s'allibera i permet canviar de nou a la fase monoclinica, que és més estable. Això succeeix durant l'expansió volumètrica associada on gràcies a aquest mecanisme es tanquen les esquerdes que avancen per la estructurai cristal·lina.

Algunes de les propietats que inclouen els materials PSZ són:

- Excel·lent resistència a la fractura.
 - Excel·lent resistència al desgast.
 - Excel·lent resistència a l'impacte.
 - Bona resistència al xoc tèrmic.
 - Bona resistència química.
 - Bona resistència a la corrosió.
- *Dispersed Zirconia Ceramics (DZC)*: Aquests tipus de materials estan compostos per la dispersió de zircònia tetragonal (5-30% en pes) en una matriu ceràmica, on les propietats mecàniques com la tenacitat a la fractura depenen mol de la transformabilitat de la zircònia dispersada. El exemple més clar que podem trobar són els materials anomenats "ZrO₂ Toughened Alumina (ZTA)" (Figura 4) [11].

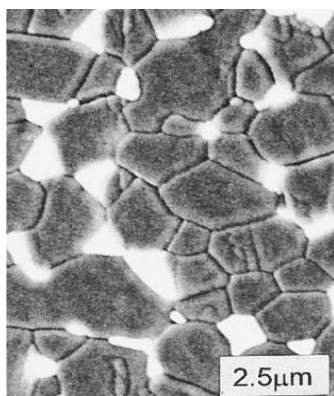


Figura 4. Exemple d'imatge de una estructura ZTA feta amb un microscopi electrònic de rastreig (SEM), els grans brillants són els de l'òxid de zircònia [18].

La importància d'aquests estabilitzants és la influència que té sobre les diferents propietats de la zircònia. Aquestes poden variar considerablement depenen del tipus de estabilitzant i de la quantitat molar que hi ha en cada un d'ells. Per exemple, un dels estabilitzants més emprat és el Itri. Amb aquest, es pot formar una ceràmica policristal·lina de zircònia tetragonal (Y-TZP) estabilitzada que té una excel·lent resistència a la fractura al voltant de 1 GPa i una bona tenacitat a la fractura al voltant dels 10,5 MPa/m² [2]. Les propietats característiques d'aquest ceràmic són degudes a la microestructura que formen els petits grans que la componen després de la sinterització (~ 300nm) [6]. Aquesta mida de gra és favorable per a la deformació superplàstica de la ceràmica, ja que la mida de gra pot ser controlable fàcilment en tractaments tèrmics de post-sinterització.

D'altra banda, hi ha un problema. Aquest ceràmics mostren una transformació espontània fins a convertir-se en zircònia monoclínic, que justament, depèn del mida de gra. A part, la influència de l'aigua a temperatures elevades fa que aquesta transformació sigui encara més ràpida, fen que el material presenti unes propietats molt diferents a les que es volen obtenir per a usos de nivell industrial.

El estabilitzat més emprat sol ser el Itri com s'ha dit abans, però la quantitat molar que més beneficia a la millora de l'augment de la resistència i tenacitat és d'un 3%, formant així el material ceràmic 3Y-TZP (Figura 5). Apart d'aquest material, hi ha altres exemples d'agents estabilitzants tals com el Calci (Ca), Ceri (Ce), Magnesi (Mg) o Titani (Ti) que s'utilitzen per afavorir la estabilització de la fase tetragonal de la zircònia a temperatura ambient, evitant així, la transformació a la fase monoclinica.



Figura 5. Zircònia (3Y-TZP) empleada al laboratori per a fer les provetes.

D'altra banda, el Ceri ha tingut un paper molt important en els últims anys, ja que s'ha aconseguit millorar la tenacitat a la fractura i el comportament en front al envelliment degut als tractaments tèrmics i químics, però presenta també desavantatges. La resistència i duresa és menor a la del Y-TZP. Això es degut a que les ceràmiques Ce-TZP necessiten majors temperatures i temps de sinterització per a la densificació i compactació del material, lo qual comporten que la mida dels grans sigui major [Figura 6] després de la sinterització que el del ceràmic Y-TZP [Figura 7], lo que comporta a presentar aquest desavantatge. [7]

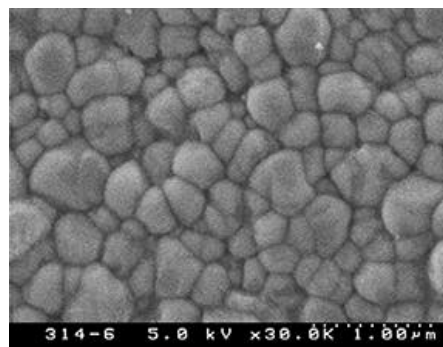


Figura 6. Zircònia estabilitzada amb cèria amb una mida de gra al voltant dels 0.4-0.5 μm [19].

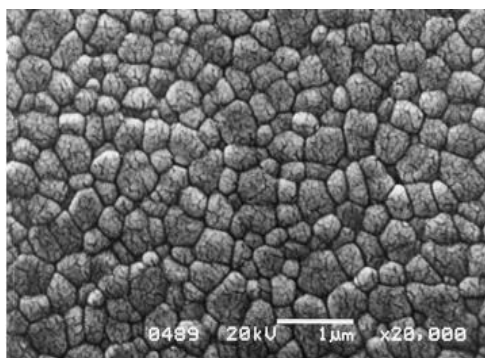


Figura 7. Zircònia estabilitzada amb itri amb una mida de gra al voltant de les $0.3 \mu\text{m}$ [19].

Les investigacions actuals han estat buscant disminuir la mida de gra, la qual cosa ha comportat a utilitzar els dos estabilitzants a l'hora formant així un ceràmic dopat amb Itri i Ceri [Figura 8]. Això ha provocat una disminució del mida de gra, obtenint així, una bona resistència contra el envelliment, una bona formabilitat i una bona resistència i tenacitat a la fractura que ha permès obtenir un material de excel·lents propietats i prestacions [12].

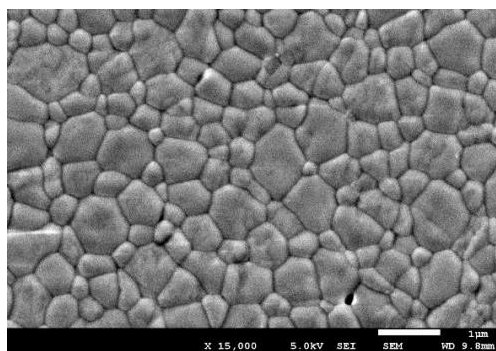


Figura 8. Zircònia estabilitzada amb Itri-Ce (Y-Ce-TZP) [12].

1.1.3. Microestructura

La zircònia és un material polimòrfic, és a dir, la seua estructura atòmica està disposada de diferents maneres depenen de la temperatura en la que aquest es troba. En el seu estat natural, la zircònia es troba en la seua fase monocònica, aquesta forma té unes propietats que no tenen res a veure amb les propietats que té la estructura en la seua fase tetragonal, que és la que més interessa a nivell industrial per poder fer ús d'aquest.

Aquesta estructura tetragonal és estable a temperatures altes, lo que no ens permetia poder fer ús a temperatura ambient. A l'any 1975, Garvie R.C, Hannink R.H i Pascoe R.T en el seu article "Ceramic Steel?" [1], van demostrar que amb la addició dels estabilitzants anteriorment anomenats com el Ceri (CeO_2) o Itri (Y_2O_3), es podia mantenir estable la estructura tetragonal a temperatura ambient. Aquests

estabilitzants fan que durant el procés de refredament, no es produeixi el canvi microestructural a la fase monocínica a uns 950°C de temperatura [11].

Aquesta fase tetragonal ha de ser estabilitzada degut a que el número de coordinació dels ions Zr^{4+} és 8, mentre que a la fase monocínica a temperatura ambient és 7. Aquesta fase és estable a temperatura ambient degut a la naturalesa del enllaç covalent Zr-O, però quan augmentem la temperatura i conseqüentment la pressió, la estructura passa a tindre aquest número de coordinació 8, lo qual fa que es requereixen majors concentracions de llocs per ocupar dins de la microestructura i per tant, amb aquests estabilitzats anomenats anteriorment es podem estabilitzar [12].

La estructura monocínica de la zircònia es troba des de una temperatura ambient fins a un rang de temperatures de 850-1100°C. Aquesta estructura presenta unes propietats mecàniques pitjors que la seua fase tetragonal [13]. En la figura 9 es pot observar com està estructurada la fase monocínica:

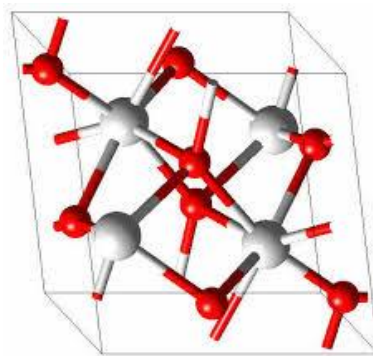


Figura 9. *Estructura atòmica de la zircònia en la seua fase monocínica.*

La estructura tetragonal és estable a temperatures entre els 1150-2370°C amb una estructura que presenta una cel·la primitiva centrada en el cos (BCC) [13]. A continuació, en la figura 10 es pot veure com s'estructura la zircònia en la seua fase tetragonal:

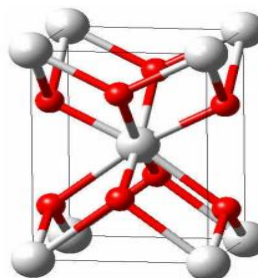


Figura 10. *Estructura atòmica de la zircònia en la seua fase tetragonal.*

L'última de les estructures en la que es pot trobar la zircònia és en forma de cub. La estructura cúbica presenta una distribució de cel·la centrada en les cares (FCC) amb estructura tipus fluorita. La zircònia es troba en aquesta fase en un rang de temperatures que van des dels 2370°C fins a la temperatura de fusió entorn als

2680°C. Les propietats mecàniques d'aquest tipus de estructura són pitjors que en la de la fase tetragonal, per això, la seua estabilització no interessa a part de que es molt més costosa [13]. A continuació, es pot visualitzar en la Figura 11 i en la Figura 12, la zircònia en la seua fase cubica i un resum en el que es pot visualitzar el canvi de temperatura d'aquestes.

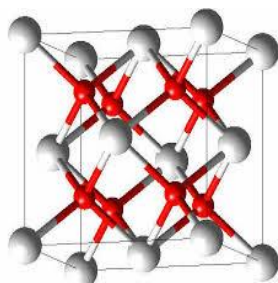


Figura 11. Estructura atòmica de la zircònia en la seua fase cúbica.

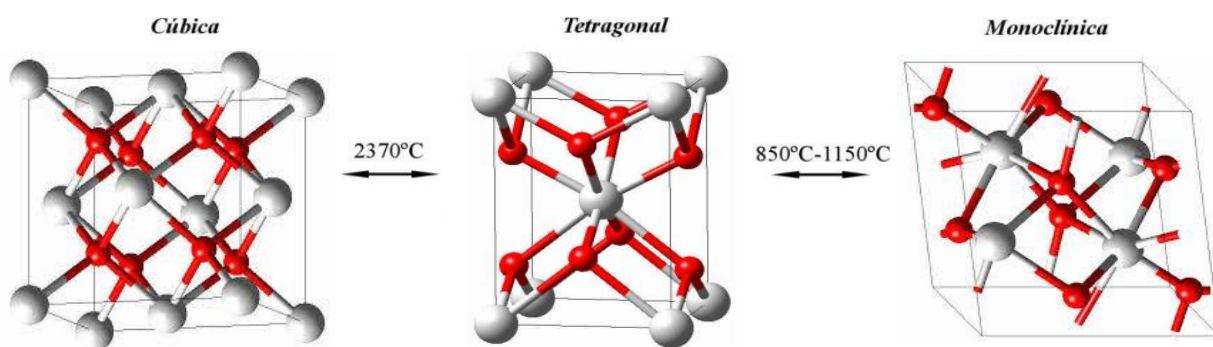


Figura 12. Resum de les estructures atòmiques de la zircònia amb el canvi de temperatura.

Uns dels additius més importants a l'hora de estabilitzar la fase tetragonal de la zircònia és l'íttria. Aquest estabilitzant permet obtenir una estructura amb un gra fi que presenta una alta resistència mecànica i que més a més, modifica la morfologia dels grans segons la quantitat de fase vítria intergranular, que és rica amb aquest metall de transició. En el següent diagrama, es pot veure el sistema Zircònia-Ítria, on el percentatge molar d'aquesta varia comunament entorn al 1.75-3.5% molar d'Ítria .

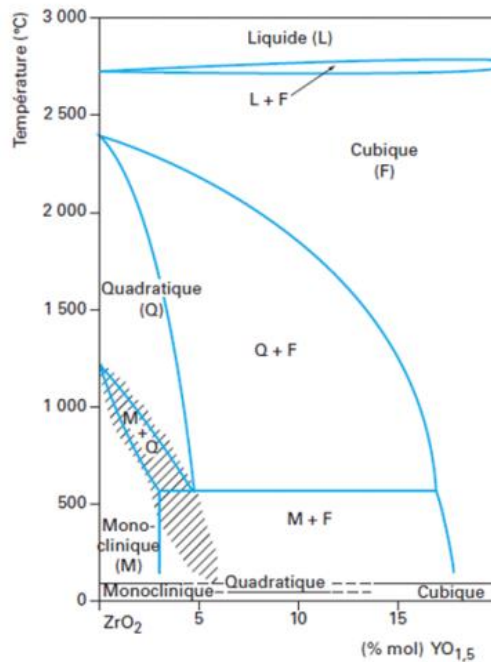


Figura 13. Diagrama de fases ZrO_2 - Y_2O_3 .

El diagrama de la Figura 13 és comunament acceptat per al sistema ZrO_2 - Y_2O_3 , però resideix un problema, el qual les fases cúbica i tetragonal no estan ben situades amb exactitud degut a que hi ha una incertesa en proporció a les fases presents.

En aquest diagrama es pot trobar una transformació eutectoide, la qual es produeix a uns 565°C on també no es produeix en condicions de refredament típiques del processat de materials, degut a que per sota de 1200°C la difusió catònica es molt lenta. També es pot veure que la regió de coexistència de les fases tetragonal i monoclínica està compresa entre 1200°C fins a un valor un poc menor de 600°C segons la quantitat de ítria afegida [24].

Les principals composicions utilitzades tenen proporcions entorn al 2-3%, obtenint així una estructura tetragonal (TZP). Per a proporcions més elevades d'ítria la estructura està parcialment estabilitzada (PSZ).

1.1.4. Propietats mecàniques

Les propietats mecàniques de la zircònia poden variar segons la xarxa cristal·lina en la qual es disposen els àtoms. Com s'ha anomenat anteriorment la xarxa amb millors propietats és la zircònia en la seua fase tetragonal ($t\text{-}ZrO_2$), sempre que no es produeixi el fenomen de la degradació hidrotèrmica. La zircònia té propietats mecàniques similars a les del acer inoxidable. La seua resistència a la tracció es situa entre els 900-1200 MPa i la seua resistència a la compressió és aproximadament d'uns 2000 MPa [2]. En la Taula 1 es pot observar una comparació de les diferents propietats de la zircònia (3Y-TZP) amb altres materials base zircònia dopats amb altres òxids i també amb un material base alúmina.

Taula 1. Propietats mecàniques de diferents materials ceràmics.

Propietats / Materials	3Y-TZP	Ce-TZP	ZTA	Mg-PSZ	3Y20A
Mòdul de Young (GPa)	210	215	380	205	260
Resistència a la flexió (MPa)	1000	350	500	800	2400
Duresa (HV₃₀)	1350	900	1600	1020	1470
Tenacitat (MPa√m)	9,5	15-20	4-5	8-15	6
Densitat (g/cm³)	6,1	6,2	4,2	5,8	5,5
Conductivitat tèrmica (W/mK)	2	2	20-21	1.8	3
Coef. d'expansió tèrmica (x10⁻⁶ /°C)	11	8	8	10	9.4
Coeficient de Poisson	0,3	-	0,26	0,23	-
Resistència compressió (MPa)	2000	-	-	2000	-
Temp. Màxima de treball (°C)	2400	-	1650	1100	-

Els materials de que més ens interessen en aquest treball de fi de grau són el 3Y-TZP i el Ce-TZP, dels quals tots dos tenen un comportament elàstic similar al del acer. La resistència a la flexió està al voltant dels 1000 MPa per al cas del 3Y-TZP i de 350 MPa per a la Ce-TZP, la qual cosa fa que hi hagi una gran diferència en aquest propietat entre els dos materials. La duresa en canvi és generalment major en la zircònia 3Y-TZP que en la de la Ce-TZP, però els dos valors són bastant similars. Altra propietat que es pot destacar és la tenacitat, aquests materials adquireixen valors diferents els quals entre ell hi ha una gran diferència. El 3Y-TZP, exhibeix una disminució seria de la duresa quan és envellit en aire entre 150 i 300°C. El efecte s'anomena degradació hidrotèrmica, com hem comentat abans, i està relacionat amb el vapor d'aigua en l'aire que reacciona amb el Y₂O₃-ZrO₂ en la superfície de la ceràmica promovent així la transformació tetragonal a monoclinica i formant microesquerdes que poden causar la ruptura del material. Hi ha indicacions de que aquest problema pot ser reduït o evitat amb alumina o CeO₂ com estabilitzant.

La addició de alumina (20% en pes de Al₂O₃) al 3Y-TZP inhibeix el creixement de gra i la transformació de les partícules tetragonals. La addició de CeO₂ (2-3% molar) en el 3Y-TZP ajuda a evitar aquest problema de degradació aconseguint així l'ús adequat per a pròtesis dentals i ortopèdiques.

Com anècdota, amb tractaments superficials també es poden modificar les propietats físiques de l'òxid de zirconi aconseguint així, una millora d'aquestes.

1.1.5. Mecanisme augment de la tenacitat de fractura

La transformació martensítica produeix un increment de la tenacitat de fractura degut a la tensió activada a la punta de la esquerda. Quan aquesta tenacitat arriba al seu punt crític (K_{IC}), el material es trencarà per ruptura fràgil. Aquest fenomen apareix quan les tensions de tracció en la proximitat de la punta d'una fissura activen la transformació tetragonal-monoclínica ($t \rightarrow m$), la qual genera un camp de tensions de compressió, com es pot veure en la Figura 14. Aquesta compressió s'oposa a la propagació de la fissura e indueix a un augment del límit de la tenacitat de fractura.

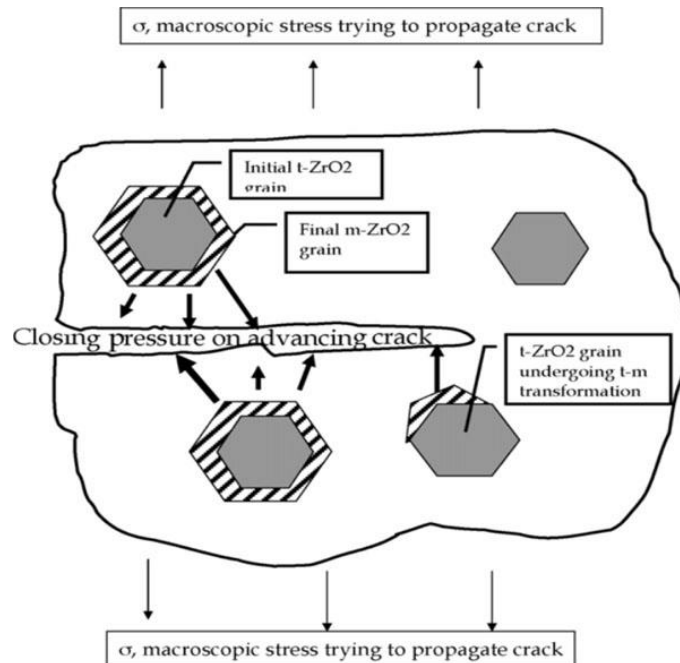


Figura 14. Comportament mecanisme augment de la tenacitat de fractura enfront una esquerda.

És interessant senyalar que no existeix aquest fenomen de augment de tenacitat quan la esquerda no es propaga. Per a que es produeixi aquest fenomen, el material ha de complir una sèrie de requisits com la existència d'una fase metastable que pugui transformar-se en una estructura estable baix el efecte de tensions induïdes en la proximitat de la punta de la esquerda. La transformació deu produir-se de manera quasi instantània i no necessitar altres processos com per exemple, un procés de difusió, i per últim, la transformació deu estar associada a un canvi de forma i volum. A més, es necessari que la fase transformada no tingui una tenacitat per sota a la de la fase metastable per assegurar el adequat augment de tenacitat [36].

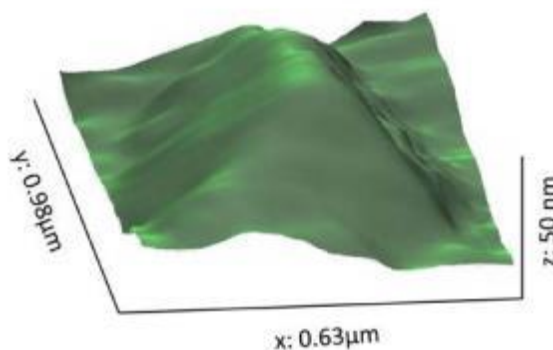


Figura 15. *Canvi de volum degut al augment de la tenacitat de fractura.*

El mecanisme de augment de tenacitat pot resumir-se en els següents passos a seguir:

- El camp de tensions davant de la punta de la esquerra indueix a la transformació de la fase tetragonal metastable.
- La transformació tetragonal-monoclínica ($t \rightarrow m$) apareix de forma instantània (caràcter martensític) acompanyada de un augment del volum com es pot veure en la Figura 16.
- El canvi de volum de la zona transformada embeguda en la matriu rígida genera tensions residuals de compressió.
- Aquesta compressió s'oposa a la propagació de la esquerra e indueix a un augment del límit de la tenacitat de fractura del material.

1.1.6. Degradació hidrotèrmica

La zircònia es caracteritza per una alta resistència a la flexió i tenacitat a la fractura com a resultat d'una propietat física conegut com enduriment per la transformació de fase, com hem vist en l'apartat anterior. Però un dels efectes que perjudiquen amb més gravetat la zircònia és la degradació hidrotèrmica o degradació a baixa temperatura.

Aquest efecte, que modifica les propietats de la zircònia, no ha estat ben estudiat fins als darrers anys. És per això, que se li dona tant d'èmfasis avui en dia. Actualment, és un efecte que està sent molt investigat i que és necessari a l'hora de conèixer el material amb millors propietats per ser utilitzat en aplicacions biomèdiques, com per exemple pròtesis òssies. L'aigua i dissolvents no aquosos poden induir a la formació de hidròxids de zircònia al llarg d'una esquerra. Aquest procés accelera l'expansió de la fractura i redueix la resistència, duresa i densitat. Kosmac et al [19] va confirmar aquesta observació i es va donar compte de una disminució de la força i fiabilitat mitjana de l'òxid de zirconi després de la exposició a aquesta degradació.

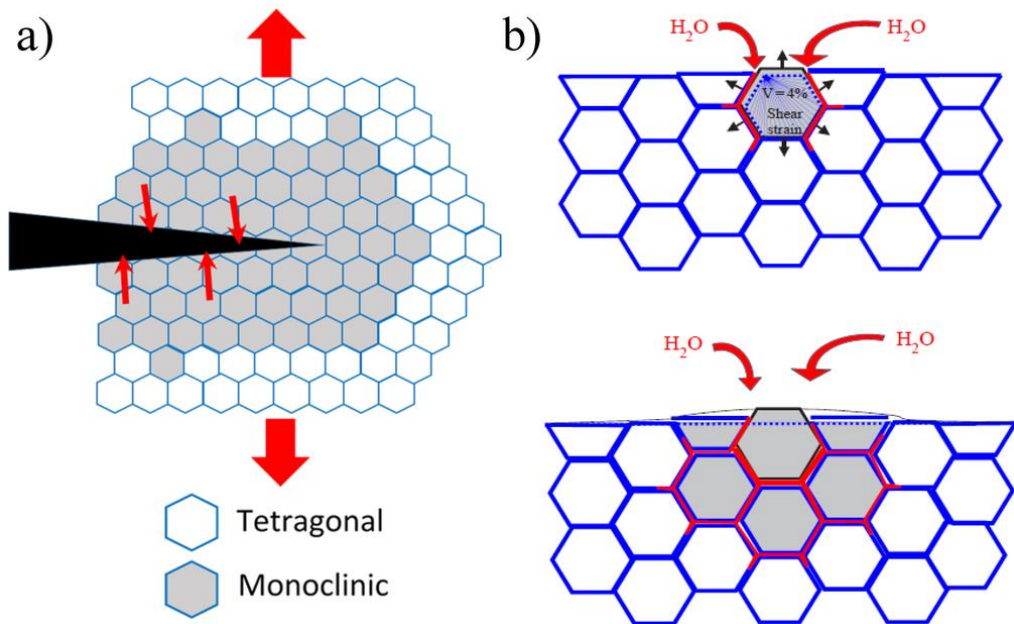


Figura 16. Micromecanisme produït per el fenomen de degradació hidrotèrmica.

Els principals factors que influeixen al fenomen de degradació hidrotèrmica augmentant la cinètica de degradació són els quals influeixen en l'estabilitat de la fase tetragonal. A continuació es descriuen els factors més importants:

- Mida i forma de gra: Un dels principals factors que provoquen la transformació és la grandària crítica del gra tetragonal (que dependrà del contingut de l'estabilitzant) el qual, un cop ha estat superat, produirà la transformació tetragonal-monoclinica ($t \rightarrow m$) espontània. Aquesta dependència de la mida de gra, està associada amb l'energia de superfície i es pot entendre com la competència entre l'energia superficial específica de les fases tetragonal i monoclinica i l'energia associada al canvi de volum. En un sentit més físic, en reduir la mida de partícula s'incrementa l'àrea superficial que fa al seu volum i per tant, l'efectivitat de la interfase per evitar el canvi de forma que acompanya la transformació [31].
- Contingut i distribució d'estabilitzant: La concentració d'òxid estabilitzant influeix en la velocitat de degradació, a causa de la seua directa relació amb el nombre de vacants d'oxigen en l'estructura cristal·lina. De manera que, durant la degradació serà necessària la interacció amb un nombre major d'ions d'oxigen o hidroxil de l'aigua per aconseguir la desestabilització d'un determinat gra. A més, l'increment tant en el contingut de dopant, com en la temperatura de sinterització, o l'ús de mètodes de processament especials (refredament ràpid) poden estabilitzar les fases tetragonal o cúbica, les quals són no transformables. D'altra banda, la distribució de l'itri en la pols precursor també influeix en la degradació, ja que una distribució heterogènia pot portar a la formació de zones pobres poc estabilitzades que actuaran com a punts de nucleació (menor concentració de vacants) [33].

- Porositat: La porositat és també un factor important, ja que un material amb porus superficials ofereix a les molècules d'aigua una via de fàcil d'accés a l'interior del material, degradant encara més el material si els porus superficials i els interns estan interconnectats. Aquesta porositat a més porta al material cap a una ràpida descohesió dels seus grans i per tant, una disminució de les seves propietats mecàniques.
- Tensions residuals: Schmauder i Schubert [32] van trobar que l'estat de tensions d'un gra és el factor dominant que determina la seua estabilitat. De manera que, les tensions residuals de cisalla i tracció residuals en la xarxa cristal·lina desestabilitzen la fase tetragonal mentre que les tensions de compressió l'estabilitzen. Els autors van trobar que tots els factors abans esmentats (mida i forma de gra, contingut i distribució d'estabilitzant, porositat) produeix un canvi en l'estat de tensions dels grans i per tant en la seua susceptibilitat a la degradació.

Aquest problema es pot evitar gràcies a una sèrie de tècniques i procediments, els quals poden reduir la velocitat de transformació del material. Alguns exemples d'aquests procediments són:

- Control microestructural: Un exemple de procediment per controlar aquest fenomen es reduir la mida de gra del material per augmentar l'energia lliure superficial. Aquesta disminució s'aconsegueix sinteritzant el material a temperatures més baixes o utilitzant pols inicial d'estructura fina. Però hi ha que tenir en compte que una excessiva reducció de la mida de gra provocaria una pèrdua de tenacitat a conseqüència de que el material perd transformabilitat. L'estabilització de la fase tetragonal s'aconsegueix amb l'adició d'ítria, cèria i alumina, com s'ha anomenat anteriorment. D'aquest tres exemples, un dels additius més utilitzats per tal d'evitar la degradació hidrotèrmica és l'alúmina, que a més, apart de retardar aquest fenomen, incrementa les propietats mecàniques degut a que aquestes partícules d'aquest estabilitzant es situen als límits de gra.
- Recobriments: Altre exemple són els recobriments, amb unes poques micres, es pot aïllar la zircònia de qualsevol medi aquós, evitant així, la seva interacció amb el medi. Un dels recobriments més utilitzats també és la cèria o l'alúmina.
- Nitruració: Aquest procediment es basa en afegir nitrogen (N_2) en la superfície del material mitjançant un tractament tèrmic. La presència d'aquest incrementa la resistència a aquest fenomen, prorrogant així la vida útil del material. L'adició d'àtoms de nitrogen genera vacants a la superfície augmentant l'estabilitat de la fase tetragonal [37].

1.1.7. Aplicacions

La zircònia ha estat molt investigada durant els darrers anys degut a que una de les aplicacions més extenses és en el àmbit dels biomaterials, aquest fet es degut a la seua biocompatibilitat amb el cos humà al presentar un gran comportament i una bona estabilitat química i dimensional amb el pas del temps, també per la seua elevada resistència mecànica i tenacitat de fractura i un mòdul de elasticitat del mateix ordre que alguns aliatges de l'acer. Però aquest material, apart de l'ús com a biomaterial també presenta altres aplicacions, exemple d'aquestes són:

- Materials abrasius degut a la alta duresa que presenten.
- Components que operen en ambients agressius degut a la seua bona resistència al desgast.
- Recobriments refractaris degut a la elevada resistència a la corrosió i al xoc tèrmic, com es pot veure en la Figura 17.
- Fabricació de cèl·lules de combustible i sensors d'oxigen degut a la elevada conductivitat que presenta el material a temperatures elevades.

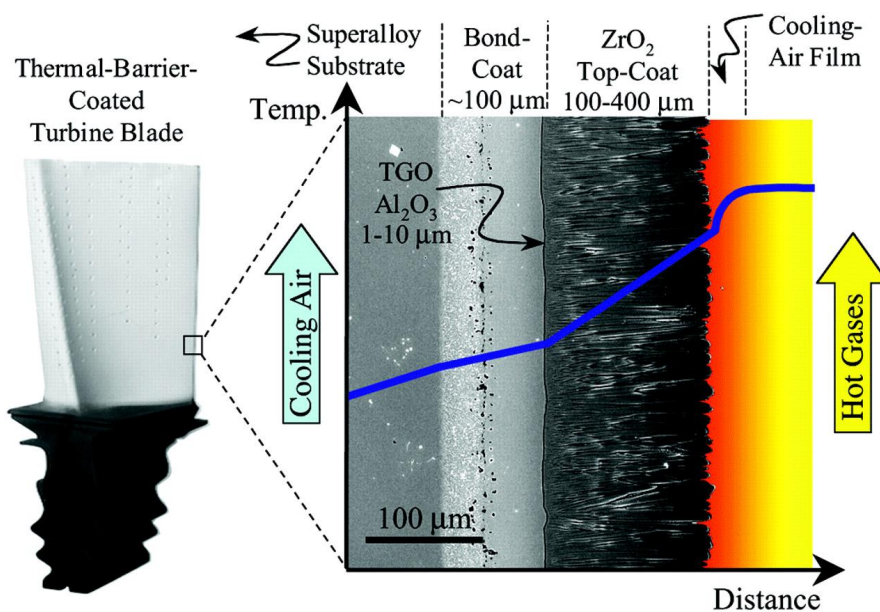


Figura 17. Zircònia empleada com a recobriments de barrera tèrmica en un àlepl d'avió.

Apart de les aplicacions anteriorment anomenades, la zircònia ha estat utilitzada majoritàriament en el camp de fabricació de implants ortopèdics i dentals. Antigament s'utilitzaven aliatges de alguns metalls com el aliatges Co-Cr o Cr-Ni, però aquest produïen inflamacions degut a la abrasió que produïen les partícules del metall que es desprenien degut a que el cos humà, rebutjava aquet aliatge i que acabaven produint una fricció entre la pròtesis i el ós humà que anava desgastant el genoll o el maluc com exemples. Altres problemes existents han estat la corrosió que es podia produir i la al·lèrgia de algunes persones al crom i al níquel que podien ser molt perjudicial per a les persones [21].

Actualment les investigacions d'aquests materials se estan enfocant en ceràmiques de zircònia estabilitzades amb itria, les quals es caracteritzen per tenir una microestructura de gra fi que li confereix unes propietats mecàniques molt adequades per ser les perfectes substitutes dels ossos humans. També altra combinació per fabricar pròtesis és la zircònia combinada amb alumina (Al_2O_3) que permet obtenir rugositats molt baixes ($0,01\text{-}0,03\ \mu\text{m}$).

Això unit a unes bones propietats, tal com: elevada duresa, elevada resistència i una gran estabilitat química amb el cos humà ajuden a disminuir el desgast del material, fent que aquest sigui menor que el d'una pròtesis de qualsevol aliatge metàl·lic. Un dels principals inconvenients que presenten aquests materials és la baixa resistència a la fractura degut a la seua elevada fragilitat [22].

L'ús de zircònia en caps femorals [Figura 18] per a pròtesis òssies es va començar a estendre a mitjans dels anys vuitanta. Aquest ús va ser gràcies a la seva alta resistència mecànica a flexió (1GPa) i una bona tenacitat de fractura que van ser fer possible la creació d'aquest caps femorals de diàmetres petits de l'ordre de $22\text{-}26\ \text{mm}$.

Al 2001 el 20% dels caps femorals fabricats en el món estaven formats de ceràmica; dels quals el 60% eren alumina i el 40% de ZrO_2 . Però la utilització d'aquest material es va reduir dràsticament quant 400 caps femorals es van fracturar per degradació hidrotèrmica produïda de manera espontània, durant els anys 2001-2002 [17,22]. Aquest esdeveniment va ser degut a un canvi en el procediment de fabricació d'aquest producte per part del distribuïdor.



Figura 18. Exemple de pròtesis fabricat amb zircònia.

Altra aplicació de la zircònia en la actualitat és la aplicació a la indústria odontològica, on amb les tecnologies actuals es poden arribar a aconseguir una replica de la nostra pròtesis dental com es pot veure en la Figura 19. La bona resistència mecànica i la seva versatilitat estètica amb l'adició de diferents agents dopants poden variar la tonalitat del color i les diferents propietats. A més, fan que aquest material sigui molt ben valorat per aquest sector.



Figura 19. *Pròtesis dental fabricada amb zircònia.*

L'ús d'aquest material en la actualitat es degut a que ha estat com una evolució dels diferents implants que han sorgit al llarg del segle XX. Als anys 60 es va començar a utilitzar ceràmics com a recobriment dels implants metàl·lics, però aquests no es caracteritzaven per tenir unes bones propietats mecàniques, ja que tenien una baixa resistència mecànica, una alta porositat, contenien impureses que provocaven una mala adhesió sobre l'element metàl·lic i finalment es generaven esquerdes que feien mal be tota la dentadura en sí.

El avantatge de la utilització de la zircònia com a recobriment dels implants metàl·lics va millorar la biocompatibilitat d'aquest, on es superava en front de els implants revestits d'Alúmina o aquells de Titani sense revestiment, els quals generaven problemes dentals com es pot veure en la figura 20. Un cop es va descobrir l'estabilització de la fase tetragonal de la zircònia l'interès en implementar aquest material en aplicacions odontològiques va anar en augment, ja que aquest tenia propietats que fins aleshores només posseïen els metalls. En addició aquest material aportava una sèrie d'avantatges respecte els aliatges metàl·lics o l'Alúmina, tal i com es detallen a continuació:

- Disminució de la hipersensibilitat.
- Conductivitat molt menor a la que presenta l'Alúmina, que redueix la sensibilitat als canvis tèrmics.
- Millora en el resultat estètic amb una aparença semblant als dents actuals.

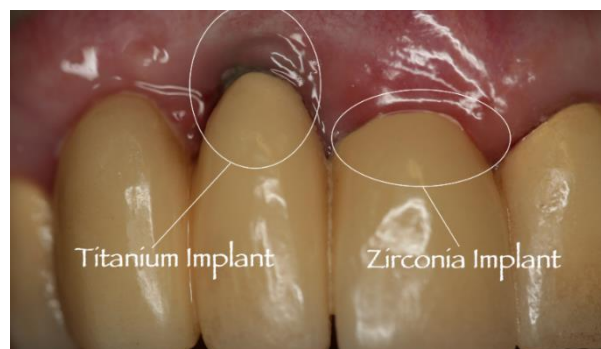


Figura 20. *Exemple del dany produït per implant de titani enfront implants de zircònia.*

1.2. Cèria com estabilitzant

1.2.1. Característiques generals

L'òxid de ceri (IV), també conegut com a cèria o diòxid de ceri. És una pols de color groc-blanc pàl·lid [Figura 21] amb fórmula química CeO_2 . L'òxid de ceri (IV) es forma per la calcinació d'oxalat de ceri o hidròxid de ceri. La cèria en pols és lleugerament higroscòpica, pot absorbir humitat del medi amb relativa facilitat, i també pot absorbir una petita quantitat de diòxid de carboni de l'atmosfera [23].

La cèria també forma òxid de ceri (III), Ce_2O_3 , que és un compost inestable que s'oxida a òxid de ceri (IV) en condicions normals de temperatura i pressió. Pot tomar un color transparent a la llum visible degut a la absorció de la radiació ultraviolada present. Aquest òxid es pot trobar en la natura en minerals com la cerita o monacita i que amb la combinació d'oxigen es converteix fàcilment en CeO_2 . Normalment el CeO_2 és el resultat de l'oxidació de l'hidròxid de ceri i del carbonat de ceri [30].



Figura 21. Pols d'òxid de ceri (IV)(CeO_2).

Aquest òxid compren un gran camp d'aplicacions entre les quals uns quants exemples són la neteja i polit d'hòsties de silici, també com agent de polit de lents òptiques i s'aplica com un mitjà de trituració de peces d'ordinador, lents de telèfon amb càmera, o làsers reproductor de CD.

També s'utilitza com un additiu dièsel d'emmagatzematge d'oxigen en catalitzadors d'escapament de vehicles. D'altra banda, el òxid de ceri s'utilitza com un absorbidor raigs UV, ideal per a ser utilitzar com additiu en laques i recobriments per a conservants de la fusta per millorar la seva estabilitat a aquests raigs. En el apartat 1.2.4 es veurà més detalladament les aplicacions d'aquest material.

1.2.2. Microestructura i propietats

L'òxid de Ceri està format per una estructura cúbica cristal·lina de tipus fluorita. És una estructura de cares centrades on s'omplen totes les posicions tetraèdriques per altres àtoms idèntics entre sí. Cada Ce_4^+ es troba en el centre del cub on els vèrtexs estan formats per el O_2^- . Aquesta estructura té dos tipus de coordinació, 8 per al Ce_4^+ i 4 per al O_2^- . En la següent figura, es pot veure l'estructura atòmica de l'òxid de ceri.



Figura 22. Estructura atòmica d'òxid de ceri (CeO_2).

Les propietats d'aquest material d'aparença groga pàl·lida, es poden veure en la taula següent:

Taula 2. Propietats de l'òxid de ceri.

Propietats de l'òxid de Ceri (CeO_2)	
Massa atòmica	172.115 g/mol
Densitat	7.215 g/cm ³
Punt de Fusió	2400°C (4350 °F)
Punt de Ebullició	3500 °C (6330°F)

1.2.3. Avantatges e inconvenients

Un dels diversos avantatges que presenta l'òxid de ceri és el gran camp d'aplicació a nivell industrial. Aquest òxid està present en processos tant importants com la catàlisi, com anticorrosiu, producció d'hidròxid... Altre avantatge que presenta és la gran resistència que té enfront de la degradació hidrotèrmica, per això, està sent molt utilitzat a nivell biomèdic per evitar aquest problema.

Aquest òxid també té defectes els quals fan que no sigui el material perfecte per poder ser utilitzat. Un dels efectes és que en la fase de fluorita més estable, l'òxid de ceri presenta diversos defectes en funció de la pressió parcial d'oxigen o l'estrès

del material. Els defectes primaris d'interès són vacants d'oxigen i polarons petits (electrons localitzats en cations ceri), degut a que aquests dos es troben en el mateix rang d'utilitat que l'òxid de ceri.

1.2.4. Aplicacions

L'òxid de ceri (IV) presenta moltes aplicacions com hem comentat abans, a continuació parlarem amb profunditat de les aplicacions d'aquest òxid a nivell industrial.

- Electròlit de la cel·la de combustible:

L'òxid de ceri dopat s'utilitza com a material per a les piles de combustible d'òxid sòlid (SOFC) a causa de que la seua conductivitat d'ions d'oxigen és relativament alta (és a dir, àtoms d'oxigen es mouen fàcilment a través d'ell). A temperatures intermèdies (500-650 °C) la cèria no dopada també presenta alta conductivitat electrònica, però es degut a la baixa pressió parcial d'oxigen a causa de la reducció dels ions de ceri. No obstant això, la cèria dopada té una regió estesa electrolítica (àrea de la conductivitat iònica predominant), sobre la de cèria, que permet el seu ús com un electròlit en SOFC sota de 600 a 650 ° C. L'exposició a hidrogen a alta temperatura (800 °C) ha demostrat que causa un dany significatiu als límits de gra que condueix a la formació d'esquerdes. L'exposició a altres agents reductors com ara monòxid de carboni és menys perjudicial [34]. La substitució d'una fracció de cèria amb gadolini o samari introduirà vacants d'oxigen en el vidre sense l'addició de portadors de càrrega electrònics, lo qual augmentarà la conductivitat iònica i obtindrem un millor electròlit.

- Catalitzador:

L'òxid de ceri també s'utilitza com a convertidor catalític en aplicacions d'automoció. Des de que l'òxid de ceri pot arribar a ser no estequiomètric en el contingut d'oxigen (és a dir, ens pot donar l'oxigen sense descompondre) en funció de la seva pressió parcial de l'oxigen ambiental, es pot alliberar o prendre oxigen en el corrent de fuita d'un motor de combustió. En associació amb altres catalitzadors, la cèria pot reduir eficaçment les emissions de NOx, així com convertir el monòxid de carboni perjudicial en diòxid de carboni que és menys perjudicial. La cèria és particularment interessant per a la conversió catalítica econòmicament, ja que s'ha demostrat que l'addició d'òxid de ceri relativament barat pot permetre una reducció substancial de la quantitat de platí necessària per a l'oxidació completa de NOx i altres productes nocius de la combustió incompleta. S'ha demostrat que l'activitat catalítica d'òxid de ceri està directament relacionada amb el nombre de vacants d'oxigen en la xarxa cristal·lina, gràcies a la comparació de les proporcions de Ce_3^+ a Ce_4^+ usant l'espectroscòpia de fotoelectrons per raigs X.

L'òxid de ceri també pot ser utilitzat com a co-catalitzador en una sèrie de reaccions, incloent la reacció de desplaçament aigua-gas [35] i el reformat amb vapor d'etanol o de combustible dièsel en gas hidrogen, diòxid de carboni (amb diferents combinacions d'òxid de rodi, òxid de ferro, òxid de cobalt, òxid de níquel, platí, i or), la reacció de Fischer-Tropsch, i l'oxidació seleccionat (particularment amb lantani).

En cada cas, s'ha demostrat que l'augment de la concentració de defectes de ceri en l'oxigen donarà com a resultat una major activitat catalítica, el que és molt interessant com nano- cristal·lí co-catalitzador a causa del nombre elevat de defectes d'oxigen com la mida dels cristalls.

- Antioxidant:

S'ha demostrat que petites nanopartícules esfèriques formades per l'òxid de ceri amb un recobriment prim d'una grassa d'oli poden actuar com antioxidant apart de ser un material perfectament biocompatible amb el cos humà. Els usos més punters d'aquest material inclouen tractaments per la lesió cerebral traumàtica, aturada cardíaca, malaltia d'Alzheimer i podrien ajudar a pal·liar els efectes secundaris induïts per la radiació que pateixen els pacients amb càncer. Les nanopartícules també tenen potencial per protegir als astronautes de l'exposició a llarg termini a la radiació en l'espai i potser fins i tot retardar els efectes de l'envelliment [41].

1.3. Tècniques de conformat

1.3.1. Impressió 3D

Com s'ha anomenat abans, la impressió 3D va començar al 1984, quan Charles Hull va inventar aquest mètode mitjançant la tècnica de estereolitografia (SLA), com es pot observar a la Figura 23. Aquest tipus de tècnica consisteix en un procés d'impressió de maquetes mitjançant un tanc de resina i llum ultraviolada, on aquesta llum ultraviolada dibuixa la forma de l'objecte capa per capa sobre la superfície de manera que aquesta es va solidificant.

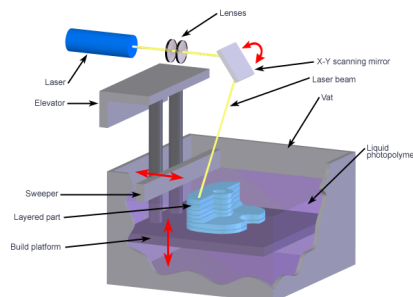


Figura 23. Funcionament impressora 3D per estereolitografia (SLA).

Anys més tard, cap a l'any 1989, un home anomenat S. Scott Crump va desenvolupar una nova tècnica d'impressió 3D, aquesta s'anomena "Fused Deposition Modeling" (FDM) i consisteix en la creació d'objectes tridimensionals a partir de la superposició de capes de material. Durant la dècada dels anys 90, es va continuar la tècnica d'impressió 3D fins que al 2005, el Dr. Browyer va desenvolupar la primera impressora amb la capacitat de reproduir la major part de les seues peces. Aquesta situació va ser innovadora ja que, va aparèixer el concepte de codi obert "Open-Source", on cada usuari podia modificar i construir la seua pròpia impressora 3D a partir de peces creades per altres impressores.

En la actualitat, ha aparegut un nou pensament sobre la manera de consumir un producte, aquest pensament es basa en la idea de que cadascun es generi els seus propis productes personalitzats evitant així, els que estan normalitzats per el mercat. A nivell industrial, aquest tipus de tècnica s'anomena "rapid prototyping", on justament es basa en la necessitat de les indústries de crear productes personalitzats que satisfacin les necessitats que els consumidors demanden. Els últims anys, aquesta tècnica ha anat en augment i actualment, molta gent disposa d'una impressora 3D per tal de desenvolupar petits dissenys abans de la fabricació del producte final. D'aquesta manera es pot tenir una idea de la forma i de les dimensions exactes que tindrà el producte final, en un temps molt reduït utilitzant un altre material, normalment plàstic degut el seu baix cost.

L'exhaustiva investigació sobre aquesta tècnica ha fet possible estendre-la en molts sectors diferents. Des dels seus inicis utilitzant materials plàstics, fins a l'actualitat amb la impressió de materials metàl·lics, impressió d'òrgans, parts del cos com les orelles [Figura 24], passant per la construcció d'edificis, pròtesis, implants bucals, etc. Aquesta diversitat de sectors fan que l'evolució d'aquesta tècnica avanci exponencialment, aportant diàriament novetats que es complementen entre els diferents sectors.



Figura 24. Prototip d'orella impresa amb tecnologia 3D.

Apart dels diferents materials que es poden imprimir mitjançant aquesta tècnica, existeixen també, diversos mètodes d'impressió que es classifiquen depenent del procés d'impressió de les diferents capes. Els principals mètodes d'impressió 3D són: tècniques de granulat, filament, fotoquímic i extrusió amb les seues diferents tècniques de conformat que presenten cadascuna d'aquestes. Apart d'aquests mètodes, els dos més utilitzats són: extrusió mitjançant la tècnica del "Fused

Deposition Modeling" (FDM) i el fotoquímic mitjançant la estereolitografia. A continuació es pot veure detalladament en que consisteixen aquests mètodes:

- Tècnica de granulat: es basa en la sinterització del material en pols. S'utilitza en molts tipus de materials, però sempre a nivell industrial degut a les dimensions dels aparells i al cost, veure Figura 14 [30].

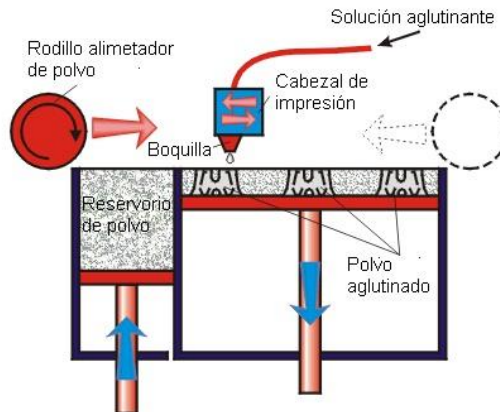


Figura 25. Tècnica de granulat.

- Tècnica per filament: s'utilitza principalment en metalls i es basa en la fabricació per feix d'electrons "Electron Beam Fabrication" (EBF) [Figura 26], on el material fos es va dipositant capa sobre capa, sense la necessitat de cap extrusor simulant així un tipus de soldadura del metall [31].

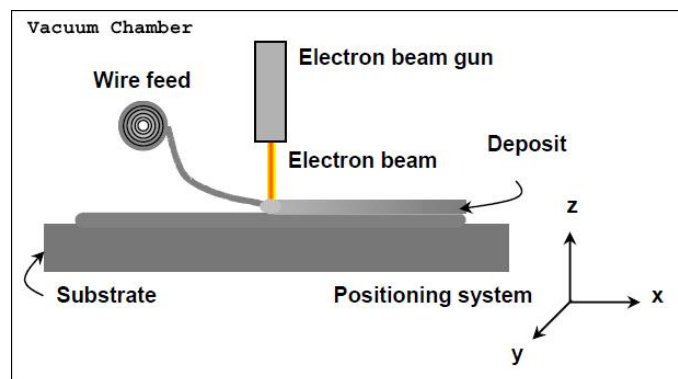


Figura 26. Tècnica d'impressió 3D per filament.

- Estereolitografia: Aquesta tècnica va ser una de les primeres tècniques d'impressió 3D, veure Figura 23. Des d'aleshores ha anat evolucionant, fent cada cop peces més precises, resistents i amb millors acabats superficials. Aquesta tècnica requereix d'un tanc ple de resina que s'anirà sinteritzant mitjançant un làser [32]. Però un dels principals problemes que presenta és el seu preu (10 vegades superior a la tècnica FDM) i la utilització de productes tòxics que impedeixen la instal·lació d'aquests aparells en un

àmbit no industrial o amb atmosfera no controlada. A més a més, requereix més material, més temps i més coneixements per l'elaboració de la mateixa peça. Totes aquestes desavantatges fan que aquesta tècnica no evolucioni al mateix ritme que la tècnica de "Fused Deposition Modeling (FDM)".

- Fused Deposition Modeling (FDM): Consisteix en la impressió de capa per capa formant així un objecte en tres dimensions [Figura 27]. Aquestes impressores estan molt esteses i estudiades per materials polimèrics. Consten d'una bobina de filaments de polímers de l'ordre de 1,5-3mm de diàmetre depenen del fabricant. Mitjançant una transmissió per engranatges s'introdueix el filament dins d'una camisa tèrmica, on es fon el plàstic per produir filament de l'ordre de les micres. Aquest filament es va dipositant capa sobre capa, seguint una sèrie de coordenades que formen un codi (G-Code) que es genera per un programa (Slicer), que van reproduint la forma desitjada per obtenir el objecte desitjat.

El moviment de la base en l'eix "Y", i el moviment del capçal en els eixos "X" y "Z", permeten realitzar peces de moltes geometries diferents. Actualment, aquest procés no sols s'utilitza únicament per plàstics sinó que s'utilitzen amb altres materials. Degut a la seva versatilitat i fàcil utilització, han permès que sectors com els de la biomedicina utilitzin aquest procés de conformat per generar materials biocompatibles com és el cas d'aquest treball de fi de grau. Un exemple d'aplicació biomèdica és el cas d'impressió de materials ceràmics per aplicacions dentals. Per tal de adaptar la màquina a un material ceràmic se li han realitzat diferents modificacions:

- Eliminació de la camisa tèrmica, ja que no es necessari fondre el material ceràmic.
- Millorar la relació de transmissió per augmentar la força de l'extrusor, degut a l'alta viscositat del ceràmic a causa del plastificant.
- Canviar l'extrusor de plàstics per altre sistema d'extrusió el qual permeti extrudir amb més facilitat el material. La impressora utilitzada en aquest treball consta de dues xeringues per imprimir dos materials diferents a l'hora, les quals contenen un èmbol que extrudeix el material.

D'aquesta manera el ceràmic sortirà injectat pel capçal de la xeringa mitjançant una boquilla de 1.5 mm i formarà el nostre objecte mitjançant la deposició de capes. Aquest mètode d'extrusió no és l'únic. Amb el pas dels anys, aquesta extrusió serà millorada donant pas a altres mètodes que conformen materials amb densitats majors, porositats menors i amb una qualitat d'impressió lo suficientment bona com per poder conformar dents.

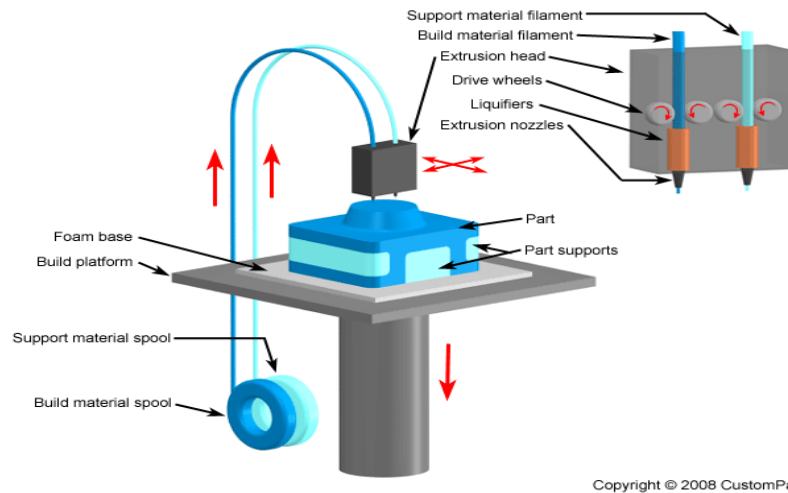


Figura 27. *Tècnica d'impressió 3D "Fused Deposition Modeling (FDM)".*

1.3.2. Tècnica Sol-Gel

La tècnica Sol-Gel es basa en l'obtenció de materials òxids mitjançant la preparació d'una solució. Aquesta solució (Sol), és una dispersió de partícules sòlides de diàmetre inferior a 100nm en una fase líquida on es troben suspeses. Gràcies a aquesta tècnica es pot sinteritzar materials controlant la porositat de la seua microestructura. Apart, permeten transformar la solució en una espècie de "gelatina" a pressions i temperatures ambientals.

El mètode Sol-Gel va ser utilitzat per primer vegada cap a l'any 1860 per Thomas Graham [40], però no es va començar a desenvolupar anys més tard per Rustum Roy. Aquest mètode no ha estat fins les últimes dècades que ben utilitzat en la preparació de diversos materials, per tal de controlar les seves propietats i textures.

Durant el procés es produeixen un seguit de reaccions químiques molt importants on aquestes, estan relacionades amb la textura i de les propietats que es vol aconseguir, com les que es mostren en la Figura 28. En aquesta figura es veu el procés de formació Sol-Gel i algunes de les seues diferents opcions de processament [43].

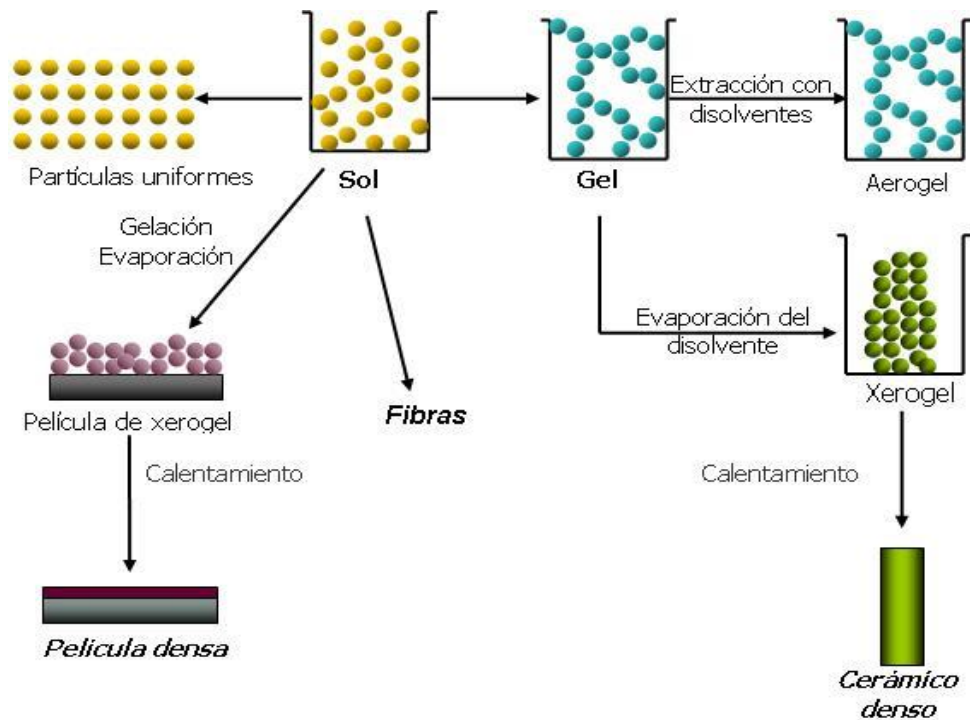


Figura 28. Esquema procés obtenció material a través de la tècnica Sol-Gel.

Per crear el nostre material, es tenen que realitzar una sèrie de passos els quals estan descrits a continuació:

- Primer es realitza una solució aquosa amb la pols del material i l'element gelificant.
- Posteriorment s'escalfa la mescla, per tal d'homogeneïtzar la solució, on les partícules de la pols quedaran en suspensió, i no precipitaran.
- Un cop finalitzada aquesta barreja, es deixa refredar i adquireix una textura similar a la de la gelatina.
- Finalment com es mostra a la Figura 28, es realitza l'últim pas, l'escalfament.
- Una vegada acabat l'escalfament, s'obtindrà un material en "verd", al qual se li aplicarà una etapa de post-processat tal com la sinterització.

Els principal inconvenient d'aquesta tècnica és l'ús d'aigua en la solució, aquest element fa que un cop s'evapora, es produeixi una important reducció del volum, que s'ha de tindre molt en compte a l'hora de calcular les dimensions finals requerides.

1.3.3. Compactació isostàtica en fred (CIP)

La compactació isostàtica en fred, és una etapa del procés per obtenir materials ceràmics a partir de la pulvimetal·lúrgia. Aquesta part del procés consisteix en obtenir el material a partir de la compressió de pols. Amb això, s'aconsegueix obtenir un material homogeni lliure de defectes amb una alta densitat i una baixa porositat.

Aquesta tècnica de conformat va ser utilitzada per primera vegada al any 1913 per H. D. Madden, per compactar metalls. Avui en dia aquesta tècnica segueix sent molt utilitzada per compactar pols de materials metàl·lics i ceràmics. Més endavant estudis duts a terme per Turner i Ashby, van ajudar a entendre amb profunditat els efectes que produïa aquesta tècnica en els materials [38].

Una dels principals avantatges, és la obtenció d'un material amb una geometria similar a la del material final amb una alta densitat i unes propietats mecàniques similars a les que es poden obtenir mitjançant les tècniques convencionals. Amb la tècnica de compactació isostàtica en fred es poden obtenir provetes amb una densitat al voltant del 99% del valor teòric del material [20]. D'aquesta manera es poden obtenir mostres amb una porositat molt baixa i unes millors propietats mecàniques.

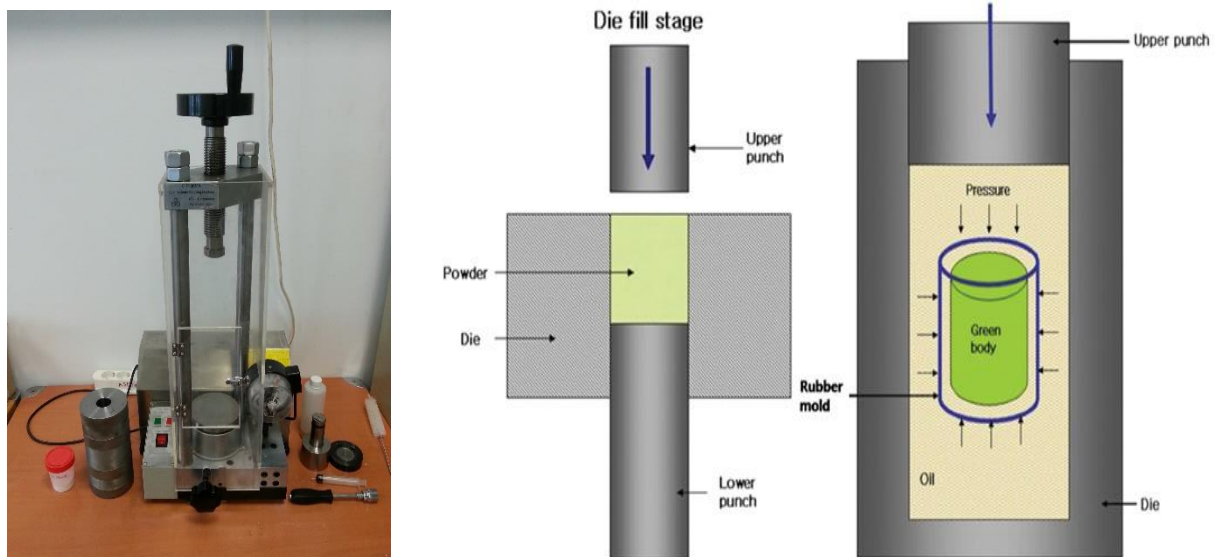


Figura 29. Esquema tècnica compactació isostàtica en fred (CIP).

La Figura 29, mostra una imatge d'una màquina de compressió isostàtica i el seu funcionament. Aquesta es basa en l'aplicació d'una pressió uniforme en totes les direccions a una pols de diferent granulometria, dipositada dins d'un motlle que té una geometria determinada segons el disseny de la peça que es vol aconseguir. Aquesta geometria varia segons l'espessor del motlle, entre 1,5 i 3 mm.

Per transmetre la pressió, el medi més utilitzat és oli o aigua amb algun additiu que protegeix la màquina enfront de la corrosió per tal de no oxidar l'aparell de compactació. Les pressions de compactació poden variar entre els 200-760 MPa, i sempre es realitza el procés a temperatura ambient [39].

El resultat d'aquesta compactació no és el resultat final, aquest després ha de ser sinteritzat. El avantatge d'aquest procediment és que es pot obtenir una peça lo suficientment resistent per poder ser manipulada i transportada al forn per a la seua posterior sinterització.

L'eficiència del premsat depèn principalment de la pols utilitzada, ja que depèn de la seua granulometria. De la mateixa manera, també s'utilitzen elements lubricants per afavorir el procés de compactació. Un dels problemes més significatius, és la reducció de volum que experimenta el material degut al procés de sinterització, entre un 40-50% en el cas dels ceràmics amb una granulometria major (entre 44 y 400 μm) [39].

Dins d'aquesta tècnica, es poden utilitzar dos tipus diferents de motlle: motlle fixe i motlle lliure. En un dels casos el motlle sempre es manté dins de la camisa (fixe), m'entres que en l'altre cas el motlle es pot extreure (lliure). Un cop finalitzat el procés de compactació s'obté un producte que necessita operacions posteriors de post-processat per tal d'obtenir un producte final.

1.4. Estat de l'art de la impressió 3D

Les primeres impressores 3D van aparèixer cap a l'any 1984, quan Charles Hull va inventar el mètode de la *estereolitografia* (SLA), procés de impressió orientat a maquetes per a la prova de prototips abans de la seua fabricació en cadena. Uns anys més tard el fundador de *Stratasys*, S.Scott Crump, va desenvolupar la tècnica de "Fused Deposition Modeling" (FDM), que consisteix en la creació de objectes en tres dimensions mitjançant la superposició de capes de material fos que posteriorment solidificava fins obtenir la forma geomètrica desitjada.

Amb el pas dels anys, la impressió 3D va estar destinada a la impressió de plàstics degut al seu baix cost i a la gran versatilitat que presenta aquest material per a ser imprès. Després van aparèixer les impressions de materials ceràmics, el qual han estat sent investigades en la actualitat degut als grans avantatges que presenta aquest mètode enfront dels tradicionals, com per exemple: cost relativament més baix, creació de peces més complexes, major rapidesa en la creació d'objectes, baixes densitats... Encara així aquest mètode no està sent emprat en la actualitat a nivell industrials, ja que encara es continuen fent investigacions per millorar la tècnica amb el pas dels anys. La falta d'aplicació d'aquesta tècnica recau en la seua complexitat, ja que es necessita un coneixement precís del material ceràmic per poder ser imprès. D'aquesta manera, la correcta optimització del procés serà necessària per poder imprimir correctament. A continuació es mostra una recopilació de diferents articles que tracten dels materials utilitzats o de les tècniques de la impressió 3D de ceràmics.

En el article "Additive Manufacture of Ceramics Components by Inkjet Printing" [25] de Brian Derby s'investiga el mètode d'impressió 3D per construir components ceràmics mitjançant impressió per injecció de tinta. L'objectiu és fabricar aquests components a través de la interacció i solidificació de les gotes que han de satisfer les condicions reològiques específiques dins d'un espai de paràmetres definits pels nombres de Reynolds i Weber. El problema és que aquestes gotes inicialment es

deformen en impactar amb una superfície per processos dinàmics dissipatius, però després es va estendre en forma d'equilibri definit per la capil·laritat. Altre problema és que hi ha una necessitat de controlar el procés d'assecat per eliminar el defecte "anell de cafè", el qual dificulta que els components ceràmics estiguin ben impresos. Aquesta tècnica ofereix bones perspectives com una tècnica de fabricació futur.

En el article "Analysis of the mechanical response of biomimètic materials with highly oriented microstructures through 3D Printing, mechanical testing and modeling" de Enrique Escobar de Obaldia i col·laboració [26], s'investiga l'orientació de la microestructura de materials biomimètics a través del procés d'impressió 3D. Aquest estudi es basa en l'estudi de una microestructura de columnes hexagonals molt robustes.

Segons l'article "Extrusion-based 3D Printing of ceràmic components" de M.Faes i col·laboració [27]. L'enginyeria relacionada amb els ceràmics juga un paper molt important en la indústria actual. Preveuen que la utilització de ceràmics pels pròxims anys tindrà un gran pes en la nostra societat, sobretot pel que fa en l'àmbit biomèdic. Aquesta nova tècnica permet reduir el cost dels processos de fabricació, oferir una major complexitat, obtenir peces totalment personalitzades en quant a la forma geomètrica i la composició i més a més, un major control de producció. Tot això ha estat possible amb la utilització de polímers barrejats amb la ceràmica, per tal de crear unes propietats adequades a les necessitats d'aquesta tècnica. Aquest procés fa que el ceràmic adquireixi una textura gèlida augmentant la seva viscositat i millorant així el procés d'extrusió.

Per J.Ebert i col·laboració, "Direct inkjet Printing of dental prostheses made of zircònia" [28], exposen en el seu article els avantatges de la impressió de pròtesis dentals base zircònia. Segons el document les tècniques CAD\CAM no són tant precises com ho són les tècniques d'impressió. A més a més aquests mètodes poden provocar microesquedes al material remonent part d'ell. Un dels principals problemes que experimenten aquestes provetes impreses es produeix durant el procés de post-processat, concretament durant el procés de pèrdua d'humitat de les mostres impreses on el material es pot esquerdar i on també degut a la tensió residual del material, aquest et pots corbar lleugerament durant el procés d'assecat.

En el article "3D printing magnesium-doped wollastonite/ β -TCP bioceramics scaffolds with high strength and adjustable degradation" [29] de Huifeng Shaoa i col·laboració, s'investiga les propietats mecàniques d'un material compost per Magnesi dopat amb Wollastonita (CSi-Mg) a través de la impressió 3D, amb l'objectiu de millorar la resistència mecànica dels ossos els quals suporten una càrrega i a més a més, presenten defectes impugnable.

Una de les màximes preocupacions que mostra la impressió 3D és la porositat, la qual es considerablement més alta que els mètodes tradicionals. Les pèrdues de propietats mecàniques es produeixen degut als canvis geomètrics a causa de la pèrdua d'aigua després de la impressió, durant l'assecat i també un cop feta la sinterització de la peça. Un altre de les característiques que tenen en comú aquests documents és l'ús majoritari de material base zircònia, i la seua final aplicació en el camp de la biomedicina centrada en especial a l'odontologia.

CAPÍTOL 2:

OBJECTIUS

Actualment la impressió 3D s'està convertint en una de les tècniques de fabricació amb més perspectiva de cara al futur. Cada vegada més s'estudia la seua aplicació en diverses àrees comercials emprant diferents tipus de materials que van des de la creació de peces de plàstic fins a implants dentals, articulacions, parts del cos com les orelles i més recentment la creació d'òrgans artificials a part de la seva utilització en la restauració. Aquesta evolució es deu al fet que mitjançant aquesta tècnica es pot aconseguir dissenyar i fabricar d'una manera més ràpida, eficaç i econòmica si es compara amb els mètodes tradicionals dia utilitzats fins l'actualitat.

En aquest treball, s'utilitza com a material base d'impressió 3D la zircònia policristal·lina tetragonal estabilitzada amb un 3% molar de yttria (3Y-TZP). Aquest tipus de material ha estat investigat aquests darrers anys degut a la seua versatilitat i als grans avantatges que presenta en front a altres materials. És una ceràmica 100% biocompatible amb unes bones propietats mecàniques, fet que el converteix en un material candidat per a ser utilitzat en implants biomèdics i dentals.

Un dels principals objectius d'aquest treball de fi de grau és crear i caracteritzar mostres mitjançant la tècnica d'impressió 3D, de tal manera que el seu interior sigui del material base 3Y-TZP i per fora tinguin un recobriment d'un material amb base zircònia però amb diferents percentatges molars de cèria (CeO_2), per tal de prevenir el fenomen de degradació hidrotèrmica. Per aconseguir crear aquest tipus de mostres, s'han utilitzat els 2 extrusors de la impressora, els quals aniran creant capa a capa la mostra. El segon objectiu és caracteritzar aquestes mostres en front al fenomen de degradació hidrotèrmica. En aquest treball el que es pretén demostrar si és possible aconseguir respostes similars amb mostres impreses 3D a les que s'obtenen mitjançant els mètodes freqüentment utilitzats com la compressió isostàtica en fred (CIP). En aquest sentit, s'ha dut a terme una caracterització microestructural i mecànica emprant diferents tècniques de microscòpia i assaigs i s'ha comparat amb el conegut fins el moment.

CAPÍTOL 3: MÈTODES EXPERIMENTALS

Els mètodes experimentals que es fan servir durant aquest treball de fi de grau estan detallats en aquest capítol. Amb diferents aparells i tècniques s'obtenen els resultats i les conclusions per poder avaluar posteriorment si els resultats han estat satisfactoris. El capítol es divideix en 5 grans apartats que conformen els mètodes experimentals que es duren a terme durant aquest treball de fi de grau:

- Material que utilitzarem.
- Preparació del material.
- Impressió 3D amb dos extrusors.
- Preparació de mostres.
- Microscòpia i Assajos mecànics.

El primer pas per realitzar aquest treball ha sigut aprendre la tècnica de conformació utilitzada, la impressió 3D. Amb aquesta, s'han creat provetes en forma de cubs, les quals estan compostes de materials amb distintes composicions.

La importància d'aquestes provetes és que gràcies a l'ús dels 2 extrusors, s'han pogut crear cubs usant dos materials a l'hora, amb els quals es poden millorar les propietats mecàniques i microestructures del material base en funció del percentatge químic molar de l'altre material.

Posteriorment, el segon pas ha estat la preparació de les mostres. Aquesta preparació es basa en el desbast i polit d'aquestes per obtenir una superfície llisa i per poder ser avaluades microestructuralment i mecànicament. Un cop les provetes han estat tractades, una part d'elles han estat exposades a un procés de degradació hidrotèrmica i les altres no. Aquest procés ha estat establert per

comparar les mostres, i posteriorment, per verificar si existeix una millora respecte als cubs no degradats.

Per determinar les característiques microestructurals s'utilitza l'ajuda d'un seguit de tècniques de microscòpia com: el microscopi de feix d'ions/microscòpia d'electrons d'alta resolució (FIB/FESEM) i la microscòpia làser confocal. Cada un dels microscopis aporten diferents informacions sobre les característiques microestructurals de les mostres que han estat impreses.

Altre objectiu principal és caracteritzar mecànicament les propietats dels materials impresos amb la tècnica 3D. Aquesta caracterització mecànica ha estat útil per poder comparar les provetes en funció de la seua composició química i si han estat sotmeses al procés de degradació.

La justificació d'aquestes tècniques, recau en caracteritzar mecànicament a diferent escala els materials ceràmics base zircònia en funció de la seua microestructura final, obtinguda mitjançant les diverses composicions del material exterior que formen la pel·lícula evolvent d'aquest cubs.

3.1. Materials

En aquest treball de fi de grau, s'ha emprat zircònia policristal·lina estabilitzada amb un 3% molar d'ítria (3Y-TZP) com a material base. Aquest material ha estat subministrat per l'empresa Tosoh (Tokio, Japan) grau TZ-3YSB-E com es pot visualitzar en la Figura 5.

L'altre material utilitzat ha sigut l'òxid de ceri (CeO_2), el qual s'ha combinat amb el material base mitjançant l'addició de diferents percentatges molars. Amb aquesta petita addició a la zircònia policristal·lina estabilitzada amb un 3% molar d'ítria (3Y-TZP) s'ha aconseguit una nova composició amb la qual s'obtenen propietats diferents a la del material base. Aquest òxid de ceri ha estat subministrat per l'empresa Sigma-Aldrich Chemistry®, com es pot veure en la Figura 30.



Figura 30. L'òxid de ceri (CeO_2) utilitzat al laboratori per a fer les provetes.

3.2. Preparació del material

Per preparar el material necessari per a la correcta extrusió, necessitem una sèrie de passos per aconseguir que aquest tingui la consistència i la viscositat ideal. Aquest passos permeten la correcta extrusió a través de la xeringa:

- a) Pesar i agregar 50 g d'aigua destil·lada a un got de precipitats.
- b) Pesar i afegir 15 g en total del material en pols del qual volem fer les provetes [Taula 3].
- c) Posteriorment, pesar i afegir entre 0.68-0.72 gr. de Agar-Agar, per augmentar la viscositat del material a l'hora d'extrudir.
- d) Una vegada s'hagi obtingut aquesta mescla de materials, s'agitaran mitjançant un agitador d'ultrasons com es pot veure en la Figura 31.
- e) Una vegada agitat, s'escalfarà al bany maria durant 15 minuts en un escalfador-agitador per fondre l'Agar-Agar i obtenir una mescla homogènia [Figura 31b].
- f) Una vegada acabat el procés anterior, es tornarà a mesclar la mescla amb l'agitador d'ultrasons.
- g) Posteriorment s'abocarà el producte en un recipient circular, i es deixarà refredar per obtenir un material gelatinós.

Una vegada acabat tot aquest procés de preparació del material per imprimir, es guardarà tancat en un recipient per evitar l'asseccament de la pasta i així poder imprimir-lo en qualsevol moment.

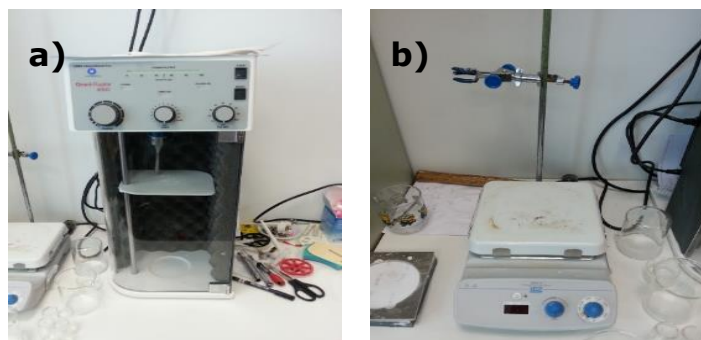


Figura 31. *Imatges de diferents aparells per preparar el material per imprimir. Agitador per ultrasons (a) i escalfador-agitador (b).*

3.3. Tècniques de conformat

En aquesta secció, es presenten els equips emprats per conformar el material estudiat en aquest treball de fi de grau. Existeixen 3 tècniques principals, com s'ha anomenat anteriorment, aquestes són: compactació isostàtica en fred, la tècnica Sol-Gel i la impressió 3D mitjançant la tècnica del FDM (*Fused Deposition Modeling*). La que utilitzarem en aquest treball és l'última d'aquestes, introduint un nou concepte d'impressió, l'ús de dos extrusors amb materials ceràmics diferents, per crear unes mostres destinades a millorar el comportament del material base.

Una vegada obtingut el material desitjat per impressió 3D amb la seua corresponent forma, en el nostre cas cubs. Les mostres s'han sotmès a un procés de sinterització. Aquest tractament tèrmic es realitza en un forn a una temperatura i un temps controlat. Un cop el material finalitza aquest procés, ja està llest per a que se li puguin realitzar una correcta caracterització tan microestructural com micromecànica.

3.3.1. Impressió 3D mitjançant l'ús de dos materials

La impressió 3D amb l'ús de dos capçals no és una tecnologia nova en el camp dels plàstics per exemple, però si en el de ceràmics avançats. Aquesta innovació permet imprimir amb dos extrusors, diferents materials per formar així, materials compostos que complementin al material base, com en aquest cas, la zircònia. Aquest procés és exactament igual que el de impressió amb un extrusor però canviant alguns dels paràmetres i configuracions de la impressora com s'explicarà a continuació.

La impressora utilitzada és una impressora cartesiana que està basada en el model Mendel Max. Aquesta ha estat dissenyada i fabricada per la Fundació CIM (UPC) on l'han anomenat BCN3D + Dual Paste [Figura 32].

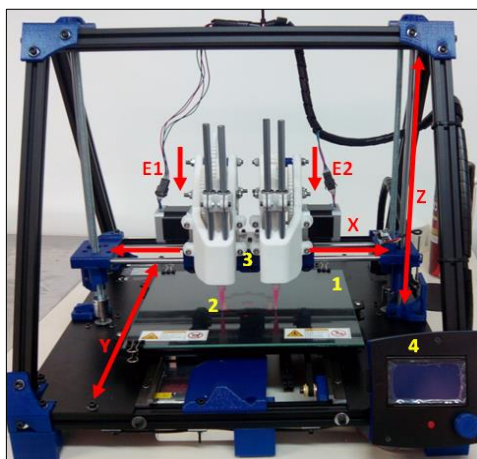


Figura 32. Impressora 3D utilitzada en el laboratori per imprimir el material.

Aquesta màquina està composta per els components que estan marcats amb números grocs, aquets fan referència a: la base o el llit (1), extrusors (2), capçal dels extrusors (3), pantalla de control (4), estructura (5), finals de carrera (6).

La màquina es pot moure en 3 direccions (x, y, z), com es pot veure en la imatge de la Figura 32. Aquests moviments s'aconsegueixen gràcies al moviment de la base que permet realitza moviments en l'eix Y, i el moviment dels capçals que permet moviments en l'eix X i Z. A l'hora d'extruir el material, la impressora consta de dos capçals independents, que mitjançant una transmissió de reducció per engranatges [Figura 33], permeten dur el moviment provinent de la sortida del motor fins a la extrusora. Aquest moviment es transmet al engranatge 8 [Figura 33] amb una reducció de la velocitat de sortida del eix del motor de 256 vegades. Aquesta reducció és necessària per tal de donar la força suficient a la màquina per poder extruir el material ceràmic sense problemes. L'últim engranatge engrana amb les dents de l'extrusor, permetent el desplaçament d'aquest per extruir el la de material [Figura 34].

$z_1 = 12 \text{ dents}$	$z_5 = 12 \text{ dents}$
$z_2 = 48 \text{ dents}$	$z_6 = 48 \text{ dents}$
$z_3 = 12 \text{ dents}$	$z_7 = 12 \text{ dents}$
$z_4 = 48 \text{ dents}$	$z_8 = 48 \text{ dents}$

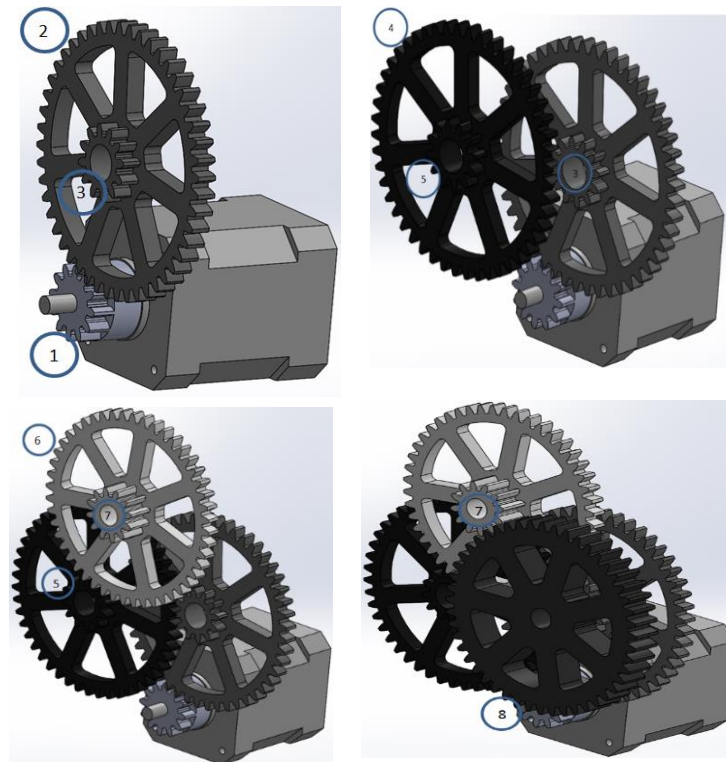


Figura 33. Mecanisme de engranatges de la impressora 3D.

Per imprimir el material correctament, s'utilitzen xeringues extrusores que tenen un diàmetre intern de 9,5 mm i una alçada de 8 cm, que proporcionen un volum de 0,27 cm³. Per tal de poder regular el diàmetre del filament del material imprès, la punta de la xeringa extrusora permet connectar diferents caps de xeringa de diàmetres diferents [Figura 34b]. Aquestes capçals són de la marca Nordson EFD Optimum Systems. El capçal utilitzat i que permet la correcta extrusió és el que té un orifici de sortida de 1,5mm permetent així, una extrusió continua.

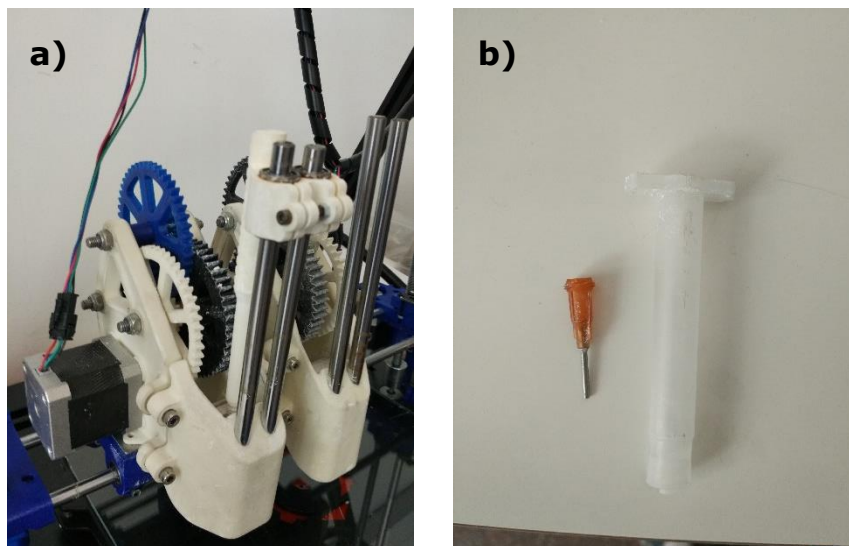


Figura 34. *Imatges del mecanisme de extrusió de la impressora 3D (a) i la xeringa on el material es depositava per poder ser extruït (b).*

Després de conèixer les característiques generals de la impressora, s'ha de configurar els paràmetres per poder imprimir correctament els materials. En aquest treball de fi de grau, la configuració de les peces a imprimir són cubs, però aquests cubs, estan formats per dos materials els quals els paràmetres a utilitzar són els mateixos que per la impressió 3D amb un capçal.

A continuació, es detallen els diferents passos realitzats per tal de crear el cub imprès en 3D:

- Disseny de la peça mitjançant un programa de CAD: En aquest cas, el programa utilitzat és el SolidWorks, on l'arxiu resultant, s'ha d'emmagatzemar amb una extensió .STL. En aquest cas, s'han creat les geometries que apareixen en la Figura 35, aquestes són les que formen el cub sencer, unes són les parets i les bases que conformen la part exterior del cub i l'altra és el cub intern de material base. Les dimensions d'aquest cubs una vegada assembleats són de (25x25x15 mm), la altura correspon a 10 capes degut a que el filament que s'extrueix surt de la xeringa amb un diàmetre de 1.5 mm, formant així el cub de 15 mm d'alçada.

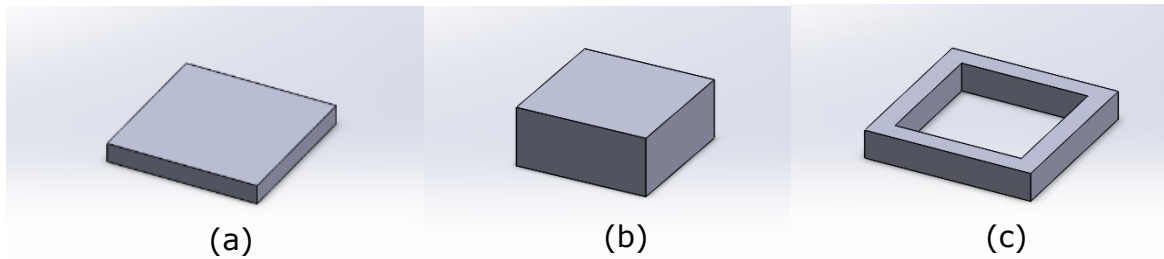


Figura 35. Peces que conformen les diferents part del cub de les provetes fabricades.

El problema de crear aquests tipus de cubs és el volum de material que poden emmagatzemar les xeringues. Aquest factor és clau, si les xeringues foren d'un volum major, les impressions podrien ser més ràpides i més eficaçes, obtenint peces d'una major qualitat. És per això, que es va que tenir que adaptar la impressió a la capacitat volumètrica de les xeringues.

- Preparació per la impressió: Un cop creada la peça i desada amb format .STL, s'ha de preparar i situar-la sobre els seus corresponents eixos a la base de la impressora. Per fer això, s'ha utilitzat el programa Netfabb Basic. A la part superior de la Figura 36, a la barra d'eines es poden trobar opcions com la de rotar, que permet situar la peça sobre els seus eixos corresponents i el de traslladar, que situa la peça exactament en el origen del llit de la impressora. Una de les eines més útils és la de reparar, aquesta eina s'activa clicant la creu vermella, aquesta reparació s'aplica automàticament i és necessària per la seva posterior impressió. Aquest procés malla el material de nou per tal de no crear conflictes al generar el codi per la impressora. Un cop finalitzat el procés de reparació es torna a guardar el projecte amb una extensió .STL.

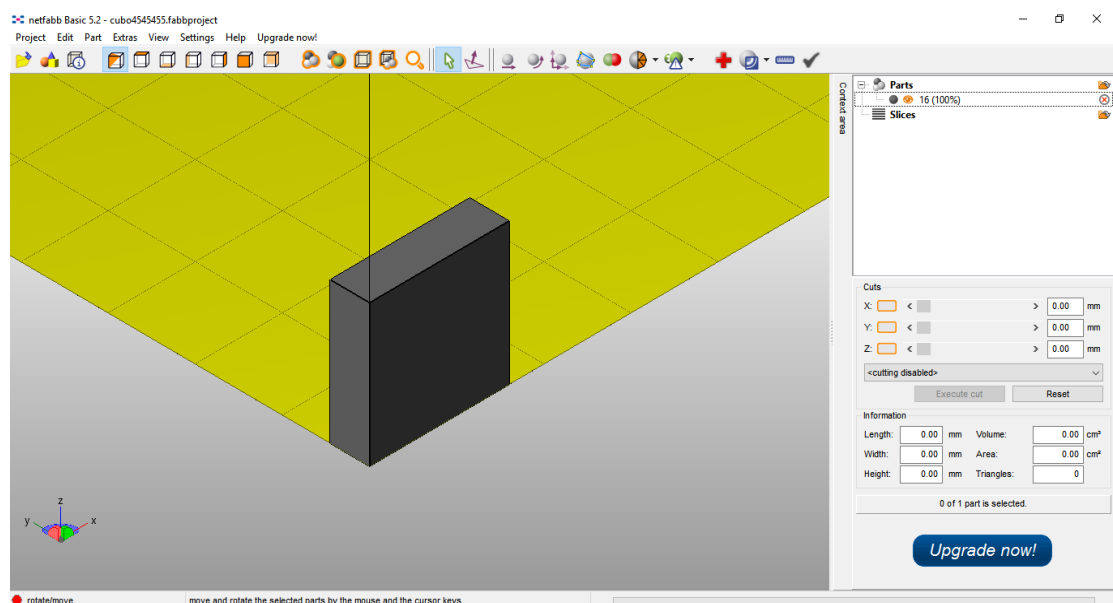


Figura 36. Reparació, rotació i trasllat de la peça amb el programa "Netfabb Basic".

- Generació codi (G-Code): Per acabar, l'últim pas és generar el codi d'impressió a partir de la peça dibuixada en CAD. Per això, es necessita l'ajuda d'un altre software anomenat *Slic3r*, aquest permet obrir la peça en format .STL i convertir-la en format G-Code. Aquest format no és res més que una sèrie de coordenades les quals la impressora les va llegint seguint així la forma de la peça fins acabar d'imprimir-la. Aquest software a més a més d'aquest canvi de format, controla tots els paràmetres de la impressora i de la configuració de l'estructura interna que se li aplicarà a la peça pel que fa referència a la forma i a la densitat.

Un cop dissenyada la peça, s'han de configurar els paràmetres d'impressió. Aquest paràmetres són pràcticament idèntics als de la impressió de polímers, però que realitzar una sèrie de modificacions per obtenir una correcta extrusió del material ceràmic. Els paràmetres d'impressió, són els que poden ser modificats: "Layers and perimetres" (dimensions de les capes), "Infill"(densitat i angles d'impressió), "Speed" (velocitats d'avanç i de desplaçaments), "Skirt and Brim"(preparació de la impressió) i "Multiple Extruders" (utilització dels dos extrusors). Els altres apartats es deixen amb els valors per defecte, ja que alguns no afecten en el procés d'impressió de materials ceràmics. A continuació, es descriuen els paràmetres d'impressió d'aquests materials per a imprimir peces amb dos extrusors:

- "Layers and Perimeters" [Figura 37]: Aquest paràmetre fa referència a la altura de la primera capa i a l'alçada de les subseqüents capes. L'alçada de cada capa ha de ser igual al diàmetre de l'orifici de l'extrusora (1,5 mm). Els altres valors es desactiven i es posen a 0, ja que no tenen cap repercussió per la impressió.

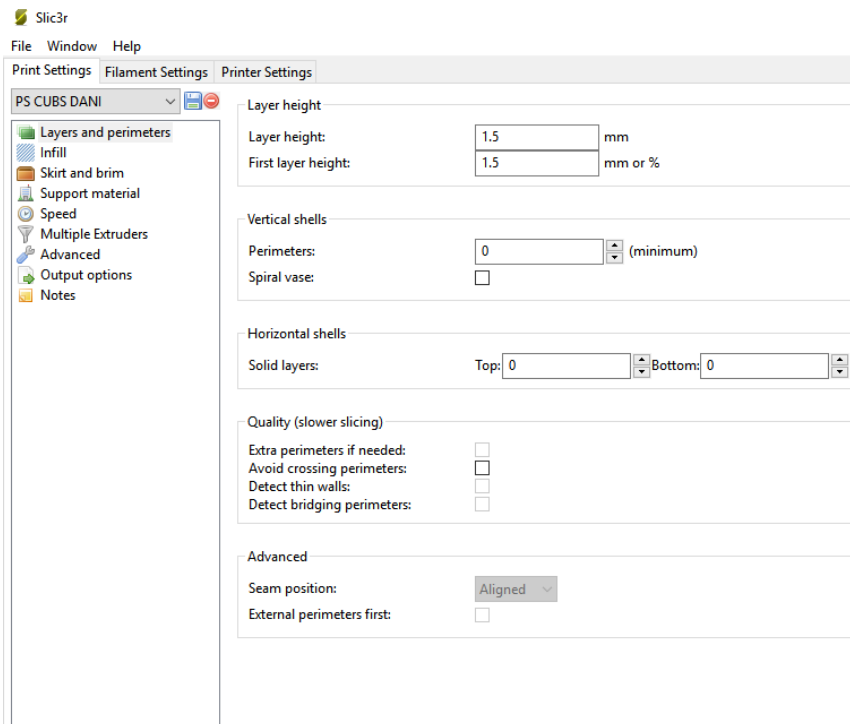


Figura 37. Configuració del paràmetres d'impressió "Layers and perimeters".

- "Infill": Aquesta opció permet variar la configuració de la forma de la estructura interna de la peça, la densitat i l'angle. La Figura 38, mostra les diferents configuracions que pot realitzar la impressora, d'esquerra a dreta i de dalt a baix: "Rectilinear" (lineal), "Line" (línia) , "Concèntric" (concèntric), "Honeycomb" (panel d'abella) , "Hilbertcurve" (corba de hilbert) , "Archimedeananchors" (acords d'Arquímedes) , "Octagramspiral" (octagram).

En aquest projecte, s'han emprat les següents estructures: "Rectilinear", per a la bases del cub i el cub interior, i "Concèntric" per a les parets que conformen el cub exterior. Cal dir que per obtenir una forma concèntrica en les parets del cub, hi ha que seleccionar la opció "Spiral vase", com es pot veure en la Figura 37.

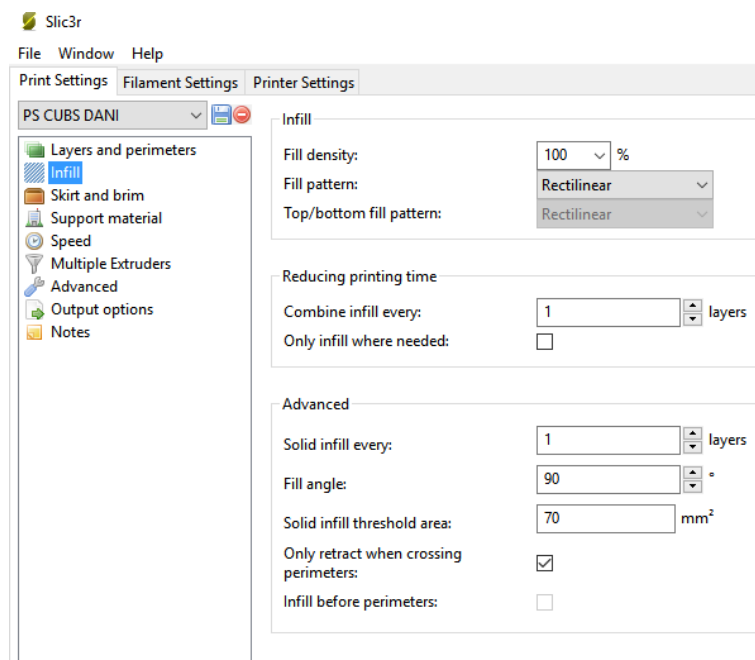


Figura 38. Configuració del paràmetre d'impressió "Infill".

- Així mateix, l'angle de les capes i la densitat de capes també és un paràmetre a considerar, veure Figura 38. L'angle permet variar la direcció del filament, poden rotar fins 180°. La densitat de capa permet obtenir peces amb les línies d'impressió més separades. D'aquesta manera es pot variar la densitat final del material (augmentant o disminuint la separació entre filaments), en aquest treball s'utilitza una densitat de capes del 100%, per obtenir uns cubs amb la menor porositat possible. Per addició, es pot fer una combinació de capes en una mateixa peça, fent que la primera capa sigui diferent a la resta, amb una orientació diferent. Així, es podrà crear una malla intercalada que ens permetrà obtenir una peça molt més robusta.
- "Speed": Aquest paràmetre fa referència a la velocitat de moviment de la màquina, aquesta velocitat únicament és de desplaçament i avanç, i no té cap relació amb la velocitat d'extrusió. Els valor utilitzats són els mateixos que per a la impressió amb un capçal. Aquest paràmetres no varien mai degut a que són els ideals per obtenir una correcta extrusió.

- **"Skirt and Brim"**: Aquest és un paràmetre important a configurar, per tal d'assegurar una bona impressió, la impressora extrueix una línia seguint el contorn de la peça, amb la finalitat d'eliminar les impureses (principalment aire i/o excedent d'aigua) que hagin pogut quedar a la xeringa al introduir el material. El problema d'aquest "Skirt" ha estat en el volum de la xeringa, aquest era tan limitat que no permetia una adequada impressió degut a la falta de material. La solució ha estat en variar individualment el G-Code de la impressora per extruir un poc de material abans de començar a imprimir la peça. En la Figura 39, "Loops" determina el nombre de voltes al contorn de la peça, "distance from object" fa referència a la distància de la línia de contorn a la peça, "Skirt height" el nombre de capes a realitzar en vertical, "Minimum extrusion length" es deixa desactivat, no té efecte. La part de "Brim" es deixa desactivada, ja que només s'utilitza per imprimir polímers.

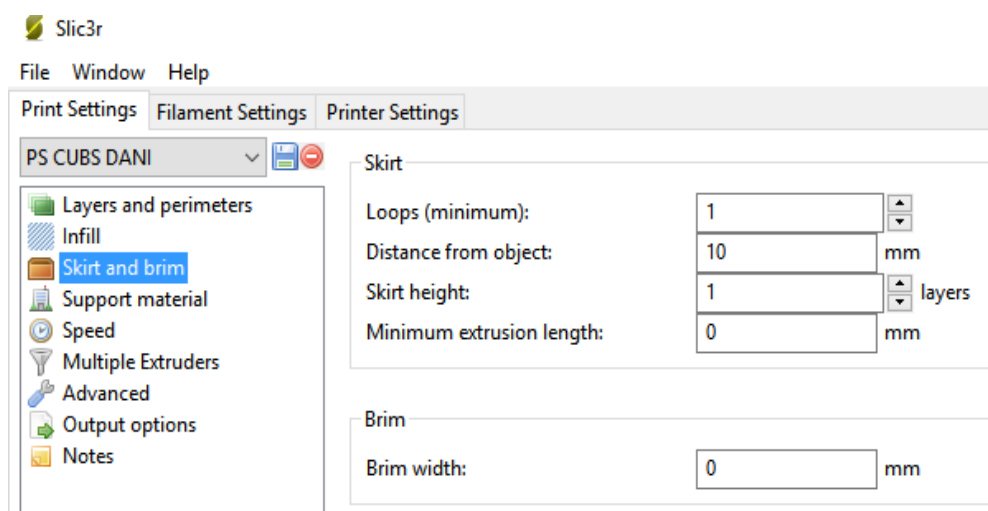


Figura 39. Configuració del paràmetres d'impressió "Skirt and brim".

- **Impressió multiple**: Amb aquest paràmetre s'aconsegueix poder imprimir amb els dos extrusors. Els paràmetres que hi ha que modificar són el nombre d'extrusors que hi ha que posar en el apartat de configuració de la impressora i la configuració individual de cada extrusor en el subprograma "Slic3r". Aquest paràmetres són importants, ja que ens permet tenir els dos extrusors actius per poder ser utilitzats. Posteriorment, després de configurar els paràmetres com es pot veure en la Figura 40, es podrà imprimir el material utilitzant els dos extrusors amb materials de diferents compostos. Cal dir també que hi ha que canviar el sistema de coordenades un respecte del altre per poder imprimir les peces una sobre l'altra, s'està intentant fer coincidir amb màxima exactitud totes les sub-peces com es pot veure en la Figura 43.

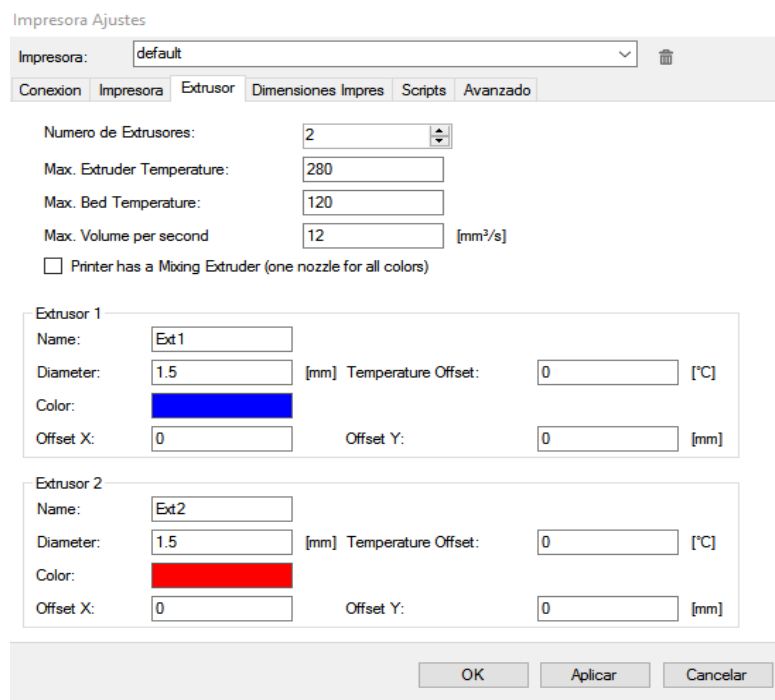


Figura 40. Configuració dels ajustos de la impressora 3D per utilitzar els 2 extrusors.

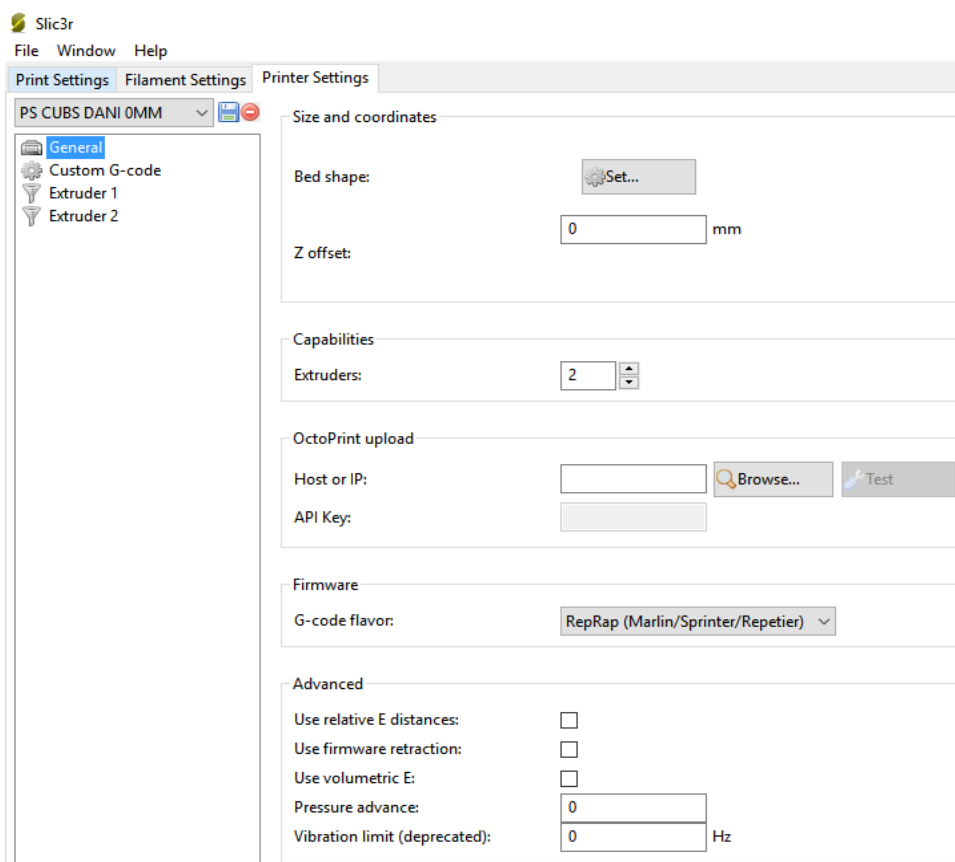


Figura 41. Configuració del subprograma "Slicer" de la impressora 3D per utilitzar els 2 extrusors.

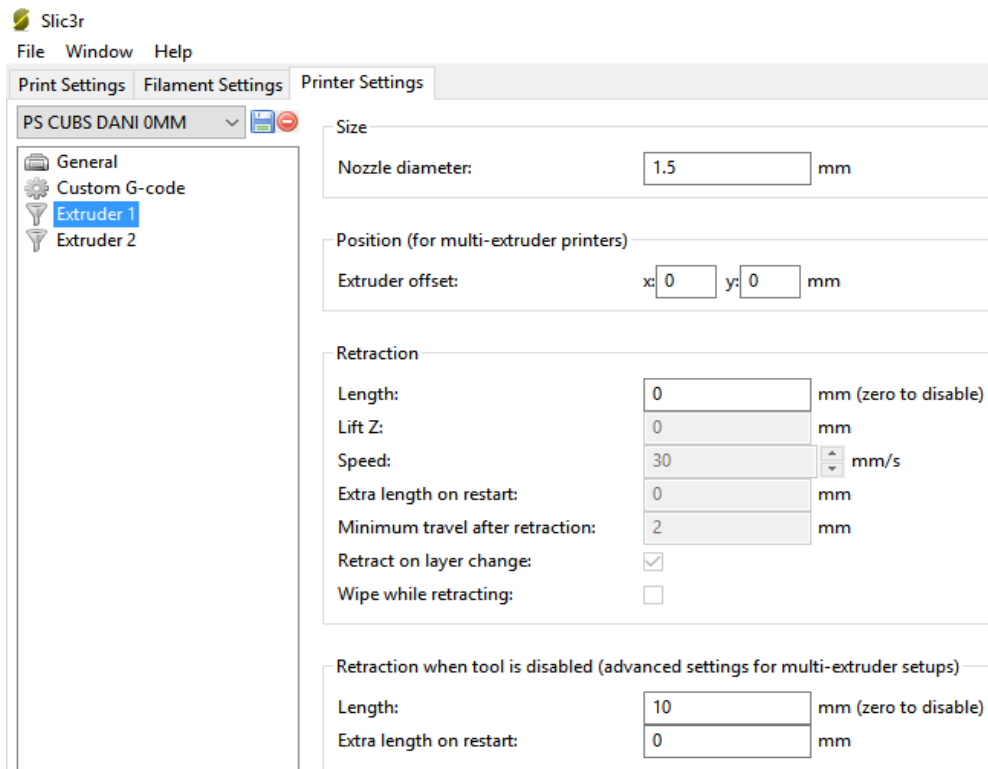


Figura 42. Configuració del extrusor 1 de la impressora 3D.

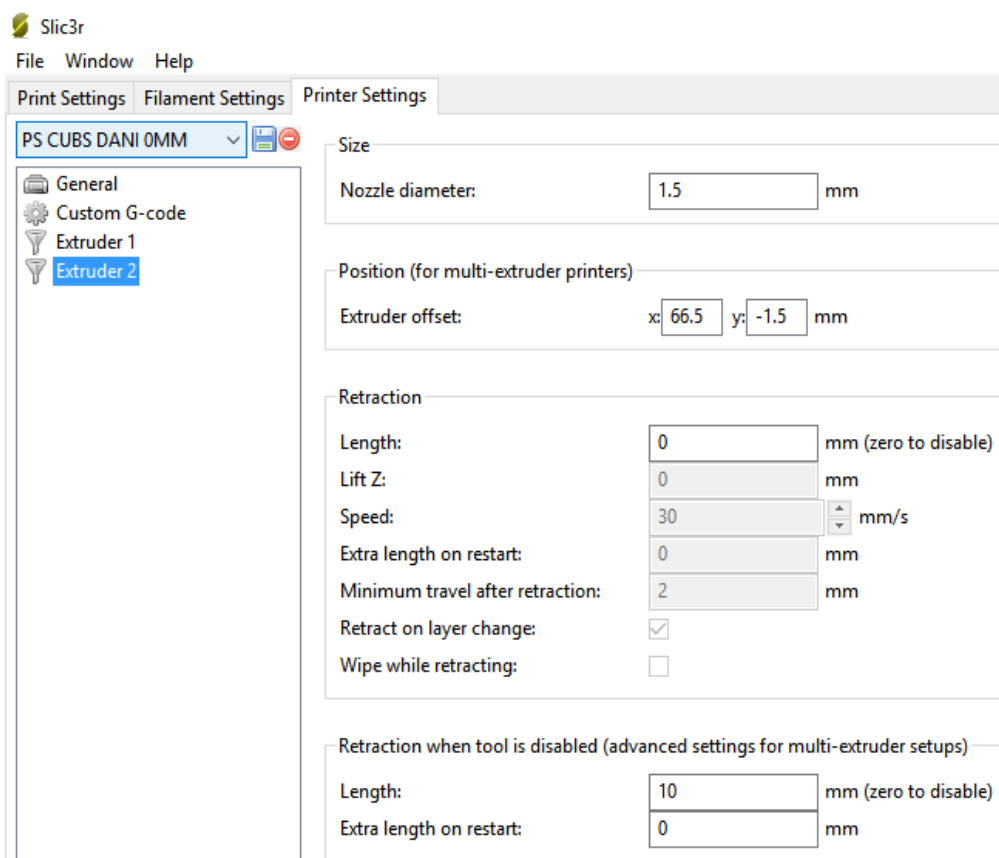


Figura 43. Configuració del extrusor 2 de la impressora 3D.

La tasca de superposar totes les sub-peces per adquirir la forma de cub ha estat la més difícil, ja que les condicions de la impressora no són les millors, s'ha hagut que configurar lentament les coordenades dels dos sub-cubs fins a quadrar totes les peces.

Altres paràmetres que s'han de tenir en compte en la impressió són el de la temperatura del filament. Aquest ha estat desactivat ja el material que s'extrueix presenta l'agent gelificant on no és necessari emprar aquesta resistència tèrmica per tal de ajudar a extruir el material d'impressió. Altre dels paràmetres més importants a tenir en compte és el de "Diameter", aquest fa referència al diàmetre del cos de la xeringa, que en el nostre cas és de 9,5 mm. La variació d'aquest valor afecte directament a la velocitat de l'extrusor. El valor òptim és 8,6 mm, però aquest valor pot oscil·lar entre (8-9 mm) depenen de la viscositat del material.

Altres paràmetres com els mostrats posteriorment també s'han de configurar en alguns casos com es pot veure en les Figures 41 i 42.

- Dimensions de la base "Bed size": S'han de configurar les dimensions del llit d'impressió, en aquest cas l'ideal és de 200x200 mm.
- Coordenades del centre "Print center", és l'altura inicial "Z offset" en la que es troba la peça. Aquest valor s'utilitza per poder crear les diferents peces del cub a diferents alçades, el qual ens hi és bastant útil per imprimir la base per exemple, i damunt la part interior del cub i les seues parets. En el cas de voler imprimir una peça sobre una altra, només s'hauria d'indicar l'altura inicial i l'extrusor es situarà en el punt del eix Z establert.
- "Nozzle diameter", aquest diàmetre és el de l'orifici de la xeringa en aquest cas com ja s'ha mostrat anteriorment, el diàmetre és de 1,5 mm.
- Els altres valors es deixen per defecte i no afecten a la impressió.

La part de "cooling" es deixa amb els valors per defecte degut a que la impressora de ceràmics no està dotada de ventiladors per refrigerar i afavorir el procés de gelificació. Finalment la Figura 44, mostra els darrers paràmetres a tenir en compte durant el procés d'impressió.

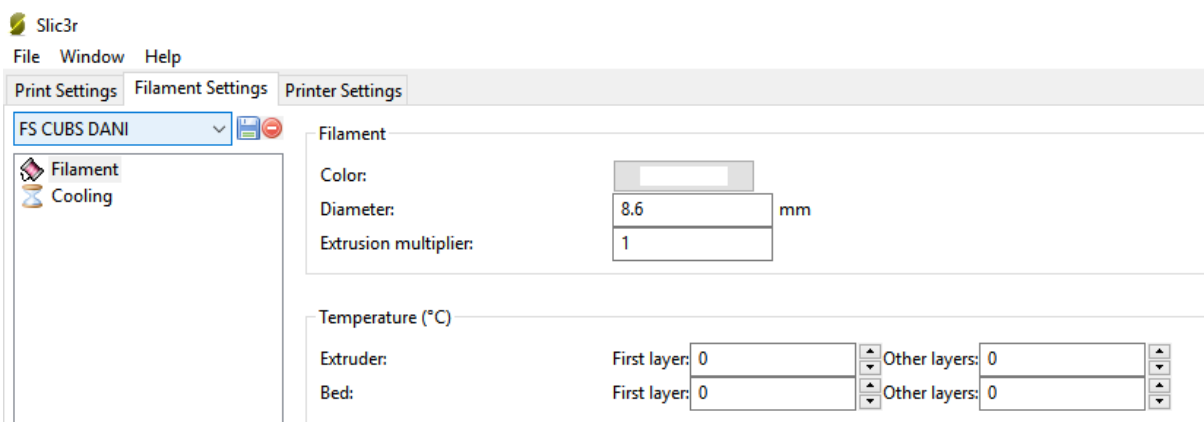


Figura 44. Configuració dels paràmetres de "Filament" i "Cooling" de la impressora 3D.

Una vegada configurats tots els paràmetres de la impressora mitjançant el programa "Slicer", s'ha de generar el codi G-Code per visualitzar la peça a imprimir. Posteriorment, es podrà visualitzar el "Track filament" [Figura 45] de la peça per poder veure si aquest és el que desitgem. També es pot visualitzar amb altres programes online com el G-Code Analyser, que permet veure un esquema de la peça, les velocitats d'impressió i les diferents capes que formaran la peça en diferents colors.

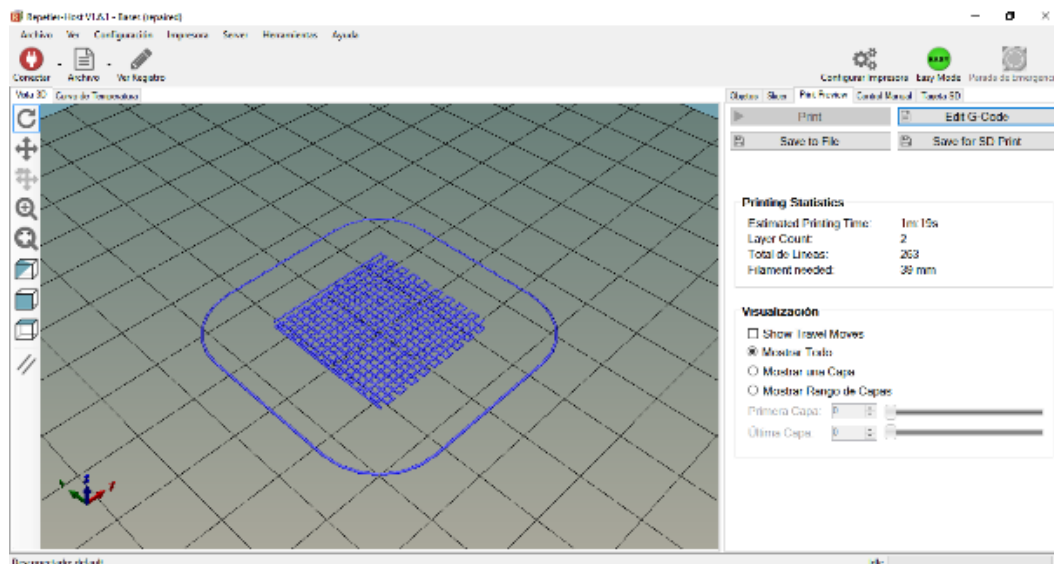


Figura 45. Visualització de la peça per imprimir després d'aplicar el "Slicer".

Un cop assegurat que la figura i els paràmetres corresponen als configurats es procedeix a guardar el codi `.gcode` generat dins de la targeta d'emmagatzematge SD de la impressora.

Un dels factors a tenir en compte abans d'imprimir és l'altura del capçal, aquesta es pot regular manualment a partir d'una barra rosca al lateral de la impressora que pressiona un final de carrera que marca el $Z=0$, l'altura ideal seria que el 0 estès en el punt on la punta de la xeringa toca la base.

Una vegada, els paràmetres d'impressió ja han estat escollits, el material a extruir s'ha d'introduir en l'interior de la xeringa intentant no deixa espais buits a l'interior, ja que com més homogeni sigui, més continuïtat es produirà durant la impressió.

Un cop el material està dipositat dins la xeringa, s'extreu l'extrusor utilitzant directament els comandaments de la impressora. Dins del seu menú es selecciona (Prepare, Move axis, Move 1mm, Extruder left) d'aquesta manera es pot desplaçar l'extrusor en ambdues direccions. Un cop s'ha tret, es diposita la xeringa dins de l'orifici i posteriorment l'extrusor i l'èmbol, que seran els encarregats de comprimir el material forçant que surti per l'orifici de la xeringa. Una de les pràctiques emprades durant la impressió per tal d'expulsar l'aire que queda a l'interior de la xeringa, consisteix en extruir un poc de material desplaçant l'extrusor a partir dels comandaments del menú.

Un cop el material ja surt de forma contínua es selecciona el programa a partir de la pantalla inicial "Print from SD". Per tal de que la mostra impresa es pugui

manipular, es diposita un paper absorbent a sota de la xeringa d'extrusió per tal de que la mostra s'imprimeixi sobra d'aquest.

Mitjançant aquesta tècnica, s'han realitzat diferents cubs amb un evolvent amb diferent composició, obtenint així, diferents mostres amb diferents composicions per avaluar-les en front de la degradació hidrotèrmica.

Una vegada finalitzada la impressió del material, es deixarà assecar en funció de la grandària i composició de la peça. En aquest treball, s'ha realitzat un petit estudi del temps d'assecat òptim en funció de la grandària final de la peça per poder passar al següent procés de sinterització, ja que si les peces contenen petits percentatges d'aigua poden explotar durant el escalfament del procés de sinterització. Aquest estudi es pot trobar en el apartat 4.1. Una vegada les mostres han perdut tota l'aigua que contenien, ja es pot sinteritzar la mostra. El tractament tèrmic consisteix en anar escalfant la mostra de manera gradual amb una velocitat d'escalfament de 3°C/min fins arribar a 1450°C. Una vegada assolida aquesta temperatura, es manté constant durant 1 hora i posteriorment es comença a refredar la mostra amb una velocitat de refredament igual a la de l'escalfament.

3.4. Preparació de les mostres

Després d'haver fabricat el material, realitzat el procés d'impressió i sinteritzat les mostres, s'han de realitzar una sèrie de procediments per poder caracteritzar les principals característiques microestructurals i mecàniques. Posteriorment, una part de les mostres es tallaran per ser analitzades gradualment i altra part serà sotmesa a un procés de degradació hidrotèrmica.

Finalment, les mostres s'han de sotmetre a un procés de polit per tal de poder reduir la seva rugositat superficial al voltant dels nanòmetres fins aconseguir un acabat òptim per ser observades per microscòpia.

3.4.1. Desbast/Polit

Un dels procediments més importats de l'apartat de preparació de mostres és el desbast i el polit d'aquestes, ja que aquest procediment, ens permetrà poder analitzar tant les propietats microestructurals com mecàniques, degut al bon acabat superficial. Aquest procés és necessari ja que la gran majoria dels assajos mecànics es realitzen sobre la superfície del material, si no s'obté una mostra totalment plano/paral·lela i amb una rugositat a escala manomètrica, els resultats obtinguts podrien no ser del tot fiables, ja que petites ratllades o impureses poden interferir en el anàlisis dels resultats.

El procés de polir mostres, en el cas d'aquest treball serà manual, degut a que la grandària d'aquestes és lo suficientment gran com per poder agafar-les sense cap problema, com es pot veure en la polidora utilitzada [Figura 47]. Aquest procés consta de diferents fases les quals, permetran adquirir l'acabat superficial desitjat:

- En primer lloc es realitza un procés de desbastat per deixar la mostra plano/paral·lela. S'utilitza un panys de diamant Struers MD 220.
- Posteriorment, es començarà a realitzar el procés de polit, el primer pany que s'utilitza és el Struers P320, el qual deixa una rugositat de 45µm. Els paràmetres de velocitat són de 300 rpm amb refrigeració per aigua. El

temps en aquesta serà aproximadament de 10 min fins aconseguir una superfície plana.

- Un cop acabat aquesta fase del procés de polit, es realitzaran 3 fases més abans de entrar en la etapa final. Aquestes 3 fases es faran amb els panys Struers MD Plan i MD Dac, amb una suspensió de diamant de diferents granulometries, 30 μm per al pany MD Plan i de 3 i 6 μm per a MD Dac. Els temps de polir de cada un dels panys van des dels 10 minuts per a la primera d'aquestes 3 fases i des de 15-20 minuts per a les dos últimes. La velocitat en rpm en la qual es poliran les mostres serà d'uns 150 rpm en tots els casos.
- Finalment, es realitzarà un últim polit de 25 minuts a 150 rpm de velocitat amb un pany Struers MD Nap i sílice col·loïdal per obtenir un a rugositat superficial de 0,05 μm .
- L'últim procés abans de poder passar a observar i fer assaigs en la superfície de les mostres és netejar-les. Aquest procés es realitzarà per eliminar les impureses es deixen les mostres durant uns 15 min en ultrasons dins d'un got de precipitats amb acetona. Un cop finalitzat aquest procés, s'assequen amb aire sintètic i la proveta ja està preparada per a ser analitzada.

A la Figura 46, es mostra un esquema dels diferents panys utilitzats a més a més, del tipus de refrigerant i suspensions utilitzades i el temps amb les seues velocitats corresponents.



Figura 46. Panys de polit utilitzats per preparar les provetes.



Figura 47. Polidora manual de la marca "Struers" utilitzada al laboratori.

3.4.2. Degradació hidrotèrmica

Un dels objectius de aquest treball de fi de grau és comparar tant les propietats microestructurals com mecàniques de les provetes fabricades, en funció de si han estat sotmeses a aquest tipus de degradació, la qual fa empitjorar-les. El procés d'aquest experiment s'ha realitzat amb el "Autoclave" del laboratori [Figura 48].

Les condicions en les quals han estat sotmeses les provetes són a una temperatura de 131 °C i una pressió de 2 bars durant un temps de 24 hores. Aquestes han servit per realitzar una simulació d'uns 60 anys en el cos d'una persona, la qual després de ser observades i analitzades, ens permetran obtenir una caracterització diferent respecte a les provetes no degradades per aquest mètode.



Figura 48. Màquina per a realitzar simulació de degradació hidrotèrmica anomenada "Autoclave".

3.5. Microscòpia

Un dels objectius d'aquest treball de fi de grau, és avaluar les propietats microestructurals així com els mecanismes de deformació i fractura degudes als assaigs mecànics, s'han utilitzat diferents tècniques de caracterització tant superficial com subsuperficial, com per exemple: microscòpia òptica, microscòpia làser confocal (LSCM) i el feix de ions focalitzats (FIB), entre altres. Gràcies a aquestes tècniques es pot obtenir tant imatges com una gran informació, a diferents escales i resolucions. Amb el SEM/FIB, es pot analitzar com s'ha vist afectat el material per sota la superfície després d'haver estat assajat. Altre mètode utilitzat és el EDS amb el qual es pot comprovar el material amb el qual està composta la peça. Per últim, el microscopi làser confocal permet analitzar les petjades formades després dels assajos. A continuació s'explicarà detalladament les tècniques de microscòpia utilitzades.

3.5.1. Scanning Electron Microscopy (SEM)

La tècnica de "Scanning Electron Microscopy (SEM)" és una de les més avançades a l'hora de observar materials a escala nanomètrica. Aquesta va aparèixer per de la necessitat d'observació dels materials a majors augments per poder observar detalls molt petits, que un microscopi òptic no pot oferir. Aquesta tècnica utilitza electrons per analitzar la superfície del material amb una resolució més alta. Aquest sistema utilitza un feix d'electrons amb un comportament ondulatori accelerat per una diferència de potencial que penetra el material i obté aquestes imatges. Per a que el anàlisi sigui eficaç, les mostres tenen que ser conductores, així doncs prèviament, les mostres s'han de recobrir amb una capa de carboni. Aquest pas es realitza en una cambra al buit on la mostra gira m'entres les partícules de carboni estan disperses per l'interior de la cambra.

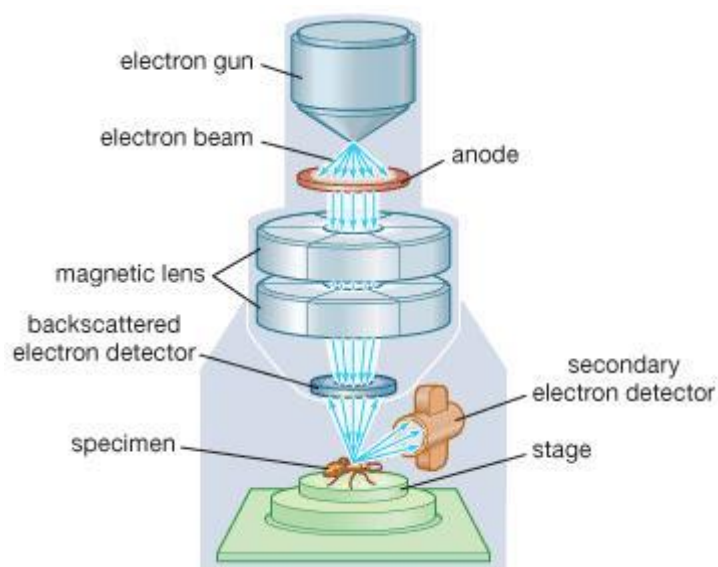


Figura 49. Esquema de la tècnica de microscòpia "Scanning Electron Microscopy (SEM)".

En el SEM és necessari accelerar els electrons mitjançant un camp elèctric, per aprofitar d'aquesta manera el seu comportament ondulatori. Aquest procés es porta a terme en la columna del microscopi on s'acceleren mitjançant una diferència de potencial de 1000 a 30000 volts. Aquests electrons accelerats surten del canó i són enfocats per les lents condensadora i objectiva, les quals tenen la funció de reduir la imatge del filament, per tal de focalitzar el feix d'electrons de la manera més fina possible i així obtenir una major resolució. Amb les bobines deflectores s'escampa aquest feix d'electrons sobre la mostra, punt per punt i línia per línia.

Quant el feix d'electrons incideix sobre la mostra, es produeixen un seguit d'interaccions entre la superfície i el feix d'electrons. Durant aquestes interaccions, els electrons perden energia al impactar contra la mostra i provoca que altres electrons surtin dispersats i produeixin raigs X, electrons "Auger".

Finalment, mitjançant un detector d'electrons secundari, es poden generar imatges. En addició, es possible adquirir la senyal de raigs X que es produeix quant es desprenen aquests de la mostra, i posteriorment fer un anàlisi espectrogràfic de la composició de la mostra (EDS).

3.5.2. Microscòpia Làser Confocal

El microscopi confocal és un microscopi que utilitza la tècnica òptica d'imatges per incrementar el contrast i reconstruir imatges en 3D utilitzant un "pinhole" per eliminar la llum desenfocada de les mostres que no són paral·lels al pla focal del microscopi [42]. Aquest principalment s'ha utilitzat per a la visualització i extracció de resultats com la porositat superficial a través d'un anàlisi del contrast blanc/negre entre la superfície polida i els porus. El microscopi està format per dos diafragmes: un diafragma d'il·luminació i un de detecció. El diafragma de detecció elimina la llum provinent dels plans superiors e inferiors del pla focal, augmentant la claredat i la resolució de la imatge. Aquesta capacitat d'obtenir seccions òptiques, és la característica principal del microscopi confocal. On es pot obtenir una imatge totalment enfocada, gràcies a la superposició de diferents imatges per part del confocal. El feix del làser està dirigit a un punt concret del pla focal, la llum reflectida per la mostra o la fluorescència emesa, està dirigida i captada per un fotodetector.

Finalment, la imatge focal s'obté després de rastrejar la mostra amb el làser. Les imatges obtingudes sempre són digitals, ja que els fotodetectors (PMTs) transformen la senyal lumínica en una senyal elèctrica, fent possible la visualització en la pantalla del ordinador com es pot veure en la Figura 50.

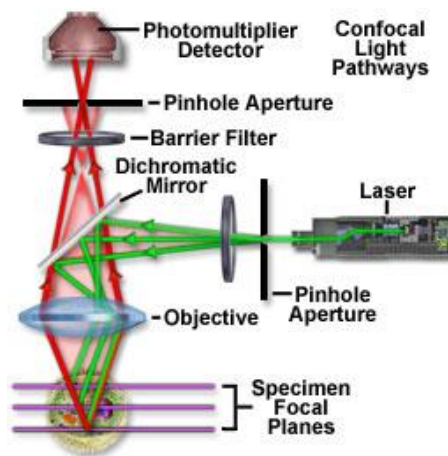


Figura 50. Esquema de la tècnica de microscòpia làser confocal.

Per l'elaboració d'aquest treball, el microscopi utilitzat ha estat de la marca OLYMPUS model LEXT. Aquest aparell permet imatges fins a 5000 augments i permet treballar amb el mode òptic, per visualitzar les provetes i fer un enfocament previ, i el confocal, on a part de generar imatges totalment enfocades gràcies a la superposició d'aquestes, permet obtenir imatges 3D de la superfície del material.

El avantatge d'aquest microscopi es que està dotat d'un software d'anàlisi d'imatges que permet aplicar diferents filtres a les captures obtingudes per poder facilitar la seva visualització i anàlisi, com canviant el contrast, ajustant l'angle d'inclinació, suavitzants les punxes i altres paràmetres. Un cop realitzat els retocs pertinents, el software permet obtenir diferents dimensions, això ha estat molt útil per analitzar les petjades realitzades en els diferents assajos mecànics i la porositat com s'ha comentat abans.

3.5.3. Microscòpia òptica

La microscòpia òptica es basa en lents òptiques on degut a la llum, es poden visualitzar les mostres fabricades. Aquest sistema s'ha utilitzat per a comprovar les superfícies de les provetes durant el procés de polit, on s'ha anat observant la porositat superficial de la proveta fins aconseguir un polit adequat. Altre ús d'aquest microscopi ha sigut per mesurar les petjades provocades per els assaigs Vickers, fent imatges i posteriorment analitzant-les amb un programa inclòs amb en aquest microscopi. Finalment, altre ús que s'ha fet d'aquest microscopi ha estat per analitzar les ratlles provocades amb els assaigs de "Scratch". El microscopi òptic que s'ha utilitzat és el Olympus BX51, com es pot veure en la Figura 51.

D'altra banda, per a obtenir imatges generals de la mostra s'utilitza una lupa estereoscòpica (OLYMPUS SZX10), on s'observa la superfície de la proveta amb pocs augments i es pot veure la geometria i les impureses superficials que tenen aquestes. Aquesta lupa va acompanyada juntament amb el software "AnalySIS Auto" que permet tractar aquestes captures modificant diferents paràmetres com el contrast, la brillantor i la saturació per obtenir unes imatges clares per al seu posterior correcte anàlisi.



Figura 51. Microscopi òptic utilitzat al laboratori i esquema del funcionament del microscopi òptic.

3.5.4. Tècnica EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

El microscopi electrònic de rastreig (SEM) és un dels instruments més versàtils per a l'anàlisi de les característiques microestructurals de sòlids, degut a que proporciona una informació morfològica i topogràfica de la superfície.

Una de les raons, és la seva alta resolució (de 20 a 50 Å). La gran profunditat de camp disponible al SEM permet l'obtenció d'imatges estereoscòpiques. La figura 52 mostra l'esquema d'un instrument combinat que és al mateix temps un microscopi electrònic de rastreig i una microsonda electrònica de rastreig. S'utilitza un canó d'electrons i un sistema de focalització combinats amb una microsonda que utilitza un detector de raigs X [44].

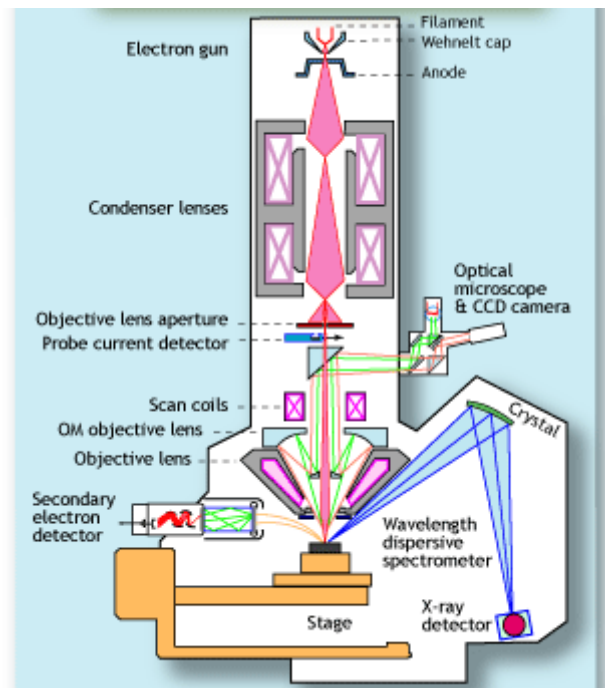


Figura 52. Esquema d'un microscopi electrònic de rastreig (SEM) amb detector de Raigs X.

Els sistemes de lents del condensador magnètic i l'objectiu serveixen per reduir la imatge a una mida final d'un feix sobre la mostra de 5 a 200 nm. Amb un SEM el rastreig es porta a terme mitjançant els dos parells de bobines localitzades entre les lents objectiu; un dels parells desvia el feix d'electrons en la direcció "x" i l'altre ho fa en la direcció "y" al llarg de la mostra, així mitjançant moviments ràpids del feix, la superfície de la mostra pot ser irradiada completament amb el feix d'electrons. El senyal de la mostra pot ser codificat i emmagatzemat permetin controlar la intensitat en un punt determinat amb el tub de raigs catòdics (CRT). D'aquesta manera, aquest mètode de rastreig produeix un mapa de la mostra.

Les mostres no conductores necessiten una coberta conductora per evitar càrrega elèctrica i dany per radiació. Metalls com el Au, Ag o Pd són els més freqüents. Aquesta interacció de l'electró incident amb els electrons de les capes més internes de l'àtom donen lloc a l'espectre de raigs X dels elements presents en la mostra.

Amb la incorporació del detector d'estat sòlid de Si (Li) al microscopi electrònic de rastreig, s'obre la possibilitat de realitzar un anàlisi qualitatiu i quantitatiu dels elements presents en la mostra per mitjà de l'espectroscòpia, EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

D'aquesta manera es pot obtenir informació topogràfica i composicional d'una forma ràpida, eficient de la mateixa àrea. El senyal que s'estudia és el corresponent a l'espectre d'emissió de raigs X. Els raigs X generats per bombardeig electrònic, poden ser utilitzats per identificar els elements presents en l'espècimen. L'anàlisi dels raigs X característics emesos per una mostra implica mesurar molt precisament les seues longituds d'ona o energies i les corresponents intensitats.

Quan es fa servir el sistema dispersiu en energies, el detector de raigs X es col·loca abans d'aquest sistema dispersant per tal de col·lectar la major quantitat de radiació possible. Així el senyal de raigs X provinent del detector és analitzada per un sistema d'anàlisi d'altura de polsos on aquesta altura està relacionada amb l'energia del fotó incident.

Perquè els procediments de correcció desenvolupats per a anàlisi quantitativa siguin vàlids, la mostra ha de ser de composició homogènia i tenir una superfície plana, dins el diàmetre del núvol de difusió d'electrons.

3.6. Assaigs mecànics

En aquest apartat es presenten els diferents mètodes d'assaigs mecànics els quals es realitzaran a les provetes. Aquests mètodes principalment han permès caracteritzar diferents propietats mecàniques del material. Abans de realitzar qualsevol assaig mecànic el primer que es farà es calcular la densitat del materials, que aquestes presenten, per no interferir en petites les variacions que aquests assaigs poden causar. Els assaigs que es realitzaran seran l'assaig de duresa Vickers, on totes les indentacions permetran obtenir la duresa de cada proveta. Altre assaig que es realitzarà per poder caracteritzar les provetes serà el de *Scratch*, aquest ens permetrà conèixer el mòdul de Young de les mostres, al mateix temps que la tensió a la cedència o el coeficient de fricció.

3.6.1. Microduresa Vickers

Un mètode per mesurar la duresa de les provetes impreses es mitjançant l'assaig de duresa Vickers, on mitjançant la realització de microindentacions al material es pot obtenir el seu valor a partir de les diagonals de la petjada.

Aquest assaig consisteix en penetrar un indentador de diamant de forma piramidal de quatre cares amb un angle de 136° entre cares com es pot veure en la Figura 53. Aquest mètode permet que sigui aplicable tan en materials tous com durs, i en provetes de poc espessor. Degut a la seva poca profunditat de penetració, és un assaig útil i fiable degut a que la pel·lícula evolutiva de les nostres provetes es situa al voltant dels mil·límetres un cop sinteritzada.

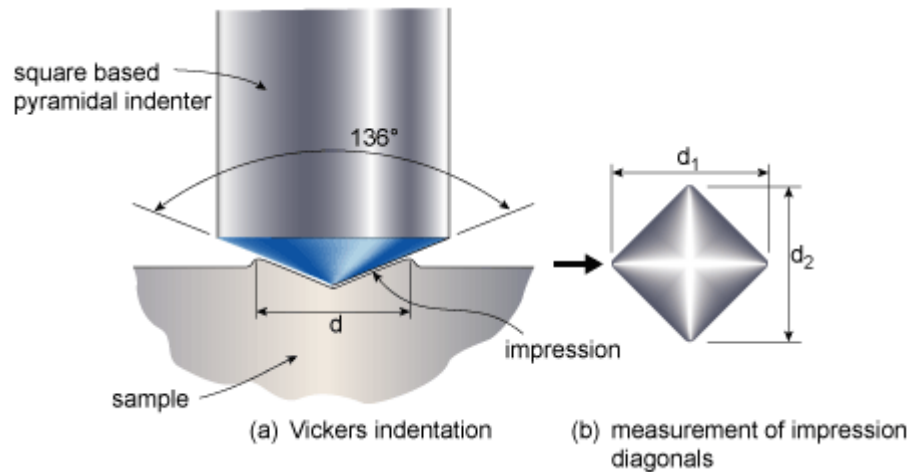


Figura 53. Esquema de una microindentació Vickers.

Aquest assaig està regulat segons la norma ASTM E 92-82 [45], on es defineix la duresa Vickers com un mètode d'assaig per indentació pel qual, amb l'ús d'una màquina calibrada, es força a un indentador piramidal de base quadrada format per un angle entre cares específic (136°), sota una carga predeterminada (1 Kg), contra la superfície del material a ser assajat i es mesura la diagonal resultant de la impressió un cop es retira la carrega.

Per aquest assaig s'utilitza un duròmetre de la marca Akashi, model (MVK-H0) amb una punta Vickers instal·lada, aquest duròmetre permet carregues de (1-0,5-0,3-0,2-0,1 kg) que són les que s'utilitzen per l'assaig, degut a tenir un material molt dur es desestimen els valors inferiors a 1kg. De cada carrega es realitzen 5 indentacions en una zona concreta de la proveta. Hi ha que tenir en compte que si la empremta s'ha realitzat sobre alguna porositat no es té en compte, degut a que la visualització d'aquesta serà quasi nul·la i apart, els resultats no seran òptims. Un cop realitzades les indentacions mitjançant un microscopi confocal u òptic es mesuren les dues diagonals de les empremtes i s'extreu un valor promig, el qual aplicant la fórmula 1 permetrà determinar la duresa del material.

El primer pas a realitzar és situar la mostra polida sota l'indentador, un cop la mostra està situada s'enfoca amb la lent del microscopi que té acoblat el duròmetre per tal d'elegir una zona neta de porus o imperfeccions en la superfície. Tot seguit, es canvia la lent per la punta del penetrador i s'inicia l'assaig on prèviament s'haurà escollit la carrega desitjada (1kg·f), la qual es deixa aplicada durant 20s. Un cop transcorregut el temps, la carrega es retira automàticament i es mesuren les diagonals de l'empremta produïda per l'indentador. Per no provocar alteracions entre les diferents indentacions es deixarà una distància lo suficientment gran per no aplicar-la sobre les microesquerdes formades al voltant de la antiga petjada. Després de mesurar els valors de les diagonals i fer el promig, com s'ha dit abans, s'obindrà el valor de duresa mitjançant la següent equació:

Fórmula 1. Fórmula per determinar la duresa Vickers (HV).

$$HV = 1,8544 \frac{P}{d^2}$$

On:

P és la carrega aplicada en $\text{kg}\cdot\text{f}$,

d és el promig de les diagonals mesurades.

Finalment el valor de duresa Vickers s'obté de la mitjana de les diferents 5 mesures obtingudes i s'expressa de la següent manera:

380 HV 1/20

On el valor 380 indica el valor de duresa Vickers obtingut després de haver realitzar el càlcul del promig de dureses obtingudes, el següent número fa referència la carga aplicada en $\text{kg}\cdot\text{f}$ ($1\text{kg}\cdot\text{f}$) i l'altre són els 20 segons d'aplicació de la carrega.

3.6.2. Densitat del material

El mètode per trobar la densitat de les provetes impreses en 3D és el mètode d'Arquímedes. Per tal de realitzar aquest assaig s'utilitza una bàscula de precisió de 5 decimals de la marca Mettler Toledo [Figura 54]. Aquesta bàscula permet obtenir directament els valors de la densitat del material. Per això, el primer que s'ha de fer és instal·lar els accessoris de càlcul de densitats que venen amb l'aparell. Aquest accessoris es poden veure en la Figura 54 també.

- Got precipitat ple d'aigua
- Cesta
- Bàscula



Figura 54. Bàscula i accessoris de la bàscula Mettler Toledo per càlcul de densitats.

Una vegada instal·lats els accessoris, es procedirà al càlcul de la densitat. En primer lloc, tenim que conèixer que com el líquid utilitzat és l'aigua, la seua densitat és de 1 g/cm^3 , d'aquesta manera el volum de la proveta serà directament el volum del líquid desplaçat. Posteriorment, es pesarà la mostra en sec, i un cop

obtingut aquest valor estable, es submergirà en l'aigua on s'obtindrà una altra massa per a realitzar el càlcul de la densitat. Un problema present és la porositat del material, el qual absorbirà l'aigua i donarà un resultat de la densitat incorrecte, per això el càlcul de la densitat es farà amb la primera visualització del valor de la massa una vegada submergit en l'aigua. Altre factor a tenir en compte és la precisió de l'aparell, on s'ha d'anar amb molta cura per tal de no alterar els resultats. El càlcul de la densitat es realitzarà mitjançant la següent fórmula:

Fórmula 2. Càlcul volum per el mètode d'Arquímedes.

$$V = M - M'$$

On M és el pes de la proveta en sec, M' el pes de la proveta en mullat i V el volum de la proveta. Un cop es troba el seu volum a partir de la fórmula de la densitat es determina aquesta.

Una vegada obtingudes les corresponents densitats de les diferents provetes, es compararan amb les densitats teòriques corresponents de cada material, obtenint així les densitats relatives per verificar-les i comparar-les amb altres treballs per veure si aquestes són correctes.

3.6.3. Assaig de ratllat "Scratch Test".

L'assaig de *Scratch* es basa en la aplicació d'una carrega, on el indentador es mou tangencialment al sentit del moviment de la mostra [Figura 55]. Al mateix temps que la mostra es desplaça a una velocitat constant, les tensions resultants en la interfase causen marques en la superfície les quals ens permetran caracteritzar les provetes on el punt d'inici de fractura es denomina carga crítica (L_c).

A partir del anàlisis de les marques en la superfície degudes a la força aplicada i al indentador, es possible conèixer les propietats i característiques del material com el mòdul elàstic, la tendència a la cedència o el coeficient de fricció. El instrument per a realitzar l'assaig de ratllat és el Revetest de CSM Instruments com es pot observar en la Figura 55.

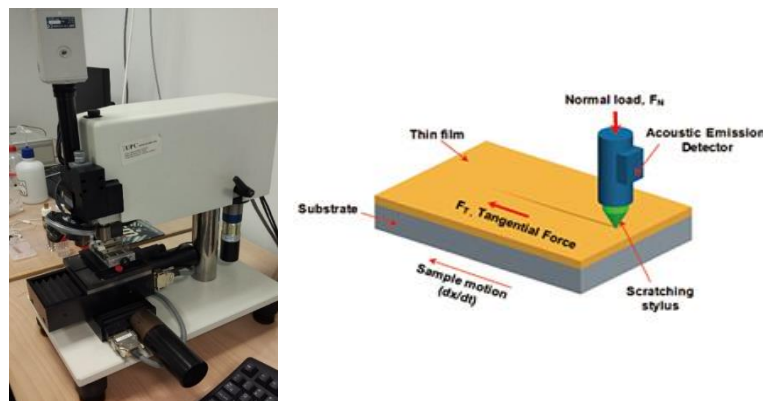


Figura 55. Instrumentació i procés de l'assaig de Scratch.

CAPÍTOL 4:

RESULTATS

En aquest capítol es mostren els resultats obtinguts durant el procés d'impressió 3D, així com la caracterització a partir d'assaigs no destructius i propietats mecàniques de cada una de les mostres i la següent comparació entre les mostres que han estat degradades i les que no ho han estat.

4.1. Composició del material base

La impressió amb dos extrusors ha resultat ser complexa. Degut a les limitacions de la impressora ha estat necessari innovar un mètode d'impressió per a poder obtenir aquestes mostres en forma de cubs. La primera dificultat ha estat l'obtenció del material per imprimir tal que presentés una viscositat adequada. Les composicions del material conformat en aquest projecte es mostren en la Taula 3.

Taula 3. *Composició dels diferents materials utilitzats.*

Composició	Aigua destilada (g)	Agar-Agar (g)	Zirconia 3Y-TZP (g)	CeO₂ (g)
Mostres 100% 3Y-TZP	~ 50	0,68-0,72	15,0	0
Mostres 3%<i>m.</i> CeO₂	~ 50	0,68-0,72	14,4	0,6
Mostres 6%<i>m.</i> CeO₂	~ 50	0,68-0,72	13,8	1,2
Mostres 20%<i>m.</i> CeO₂	~ 50	0,68-0,72	11,1	3,9

Una vegada obtingut el material, es procedeix al procés d'impressió. Aquest es basa en dividir la mostra en 2 parts e imprimir-les en 2 processos diferents. El primer procés és imprimir la part inferior, i el segon la part superior. En la Figura 56 s'observa la impressió de la part inferior de la mostra.

Com es pot observar en la Figura 56a, primer s'ha imprès la base (pasta groguenca) i posteriorment la part interior del cub (pasta blanca). Per últim, s'ha imprès un contorn exterior [Figura 56b], per finalitzar amb la primera part de la mostra. Després d'haver obtingut la primera mitja part de la mostra en forma de cub, s'ha procedit a imprimir la part superior seguint el mateix mètode. El problema d'imprimir els cubs en dues parts es degut al tipus de procediment que es pot dur a terme tenint en compte l'equipament que es disposa.

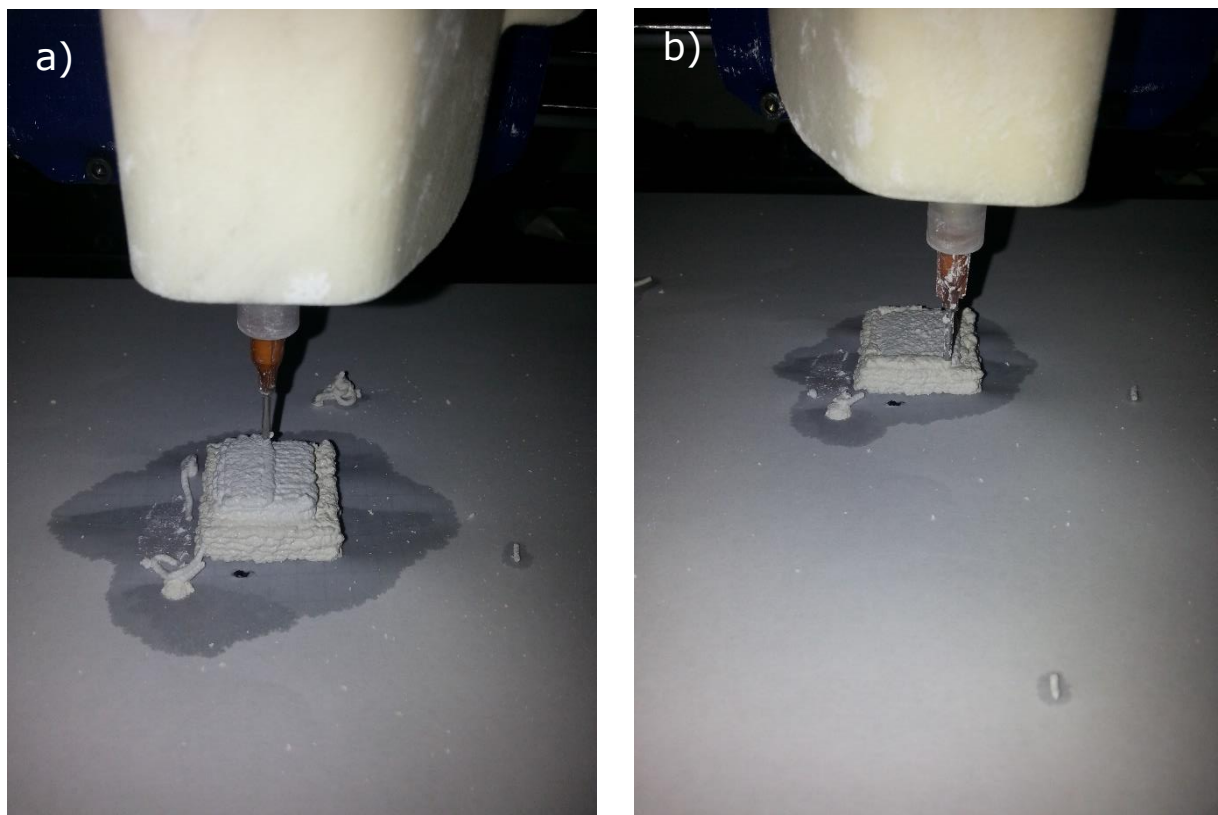


Figura 56. *Figura 56a, impressió de la part inferior e interior del cub. Figura 56b, procés d'impressió de la part exterior del cub.*

En la Figura 57, es pot visualitzar l'aspecte del cub un cop s'ha finalitzat el primer procés d'impressió i el resultat final del cub previ al procés de sinterització i caracterització.

Altre detall important és la petita porció de material que hi ha a l'exterior del cub. Com s'ha explicat en el apartat 3.3.1, s'ha reconfigurat manualment el G-Code per reduir el material desaprofitat durant el procés de "Skirt & Brim".

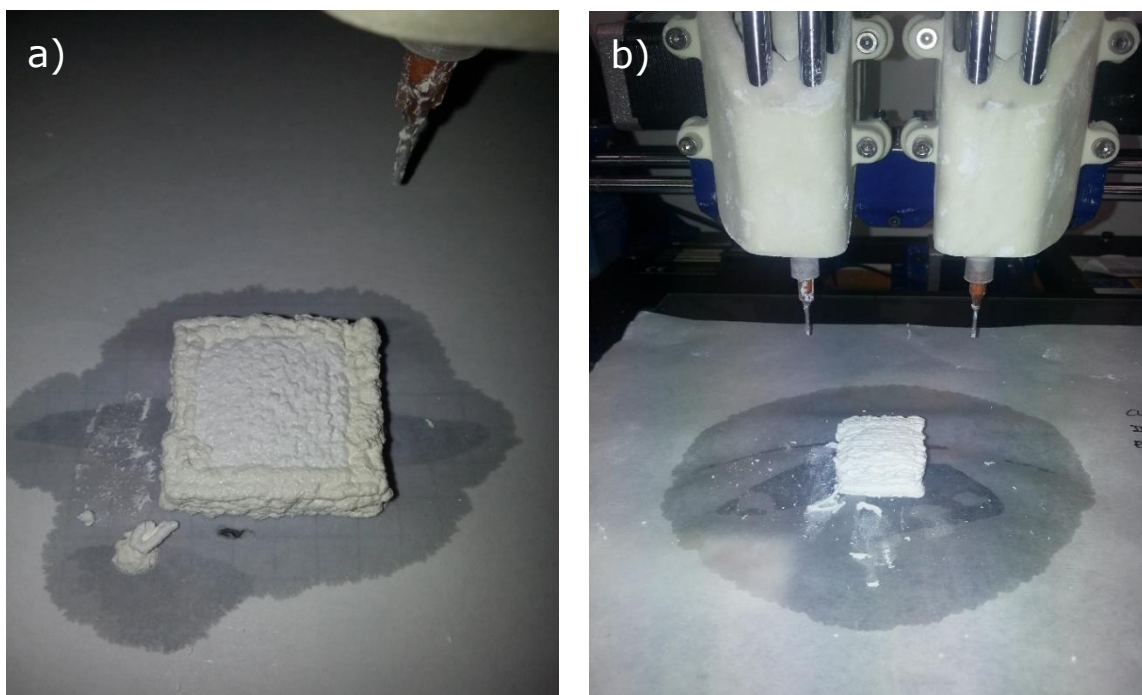


Figura 57. Figura 57a, imatge de mitja mostra impresa. Figura 57b, resultat final del cub sencer imprès.

Una vegada finalitzat el procés d'impressió, s'ha de deixar assecat durant un determinat temps. En aquest projecte, s'ha realitzat un petit estudi del temps d'assecat en funció de la grandària de la peça, per tal de avaluar i establir el número de dies a partir dels quals la grandària de les peces es manté estable. A continuació es poden veure les gràfiques del temps d'assecat.

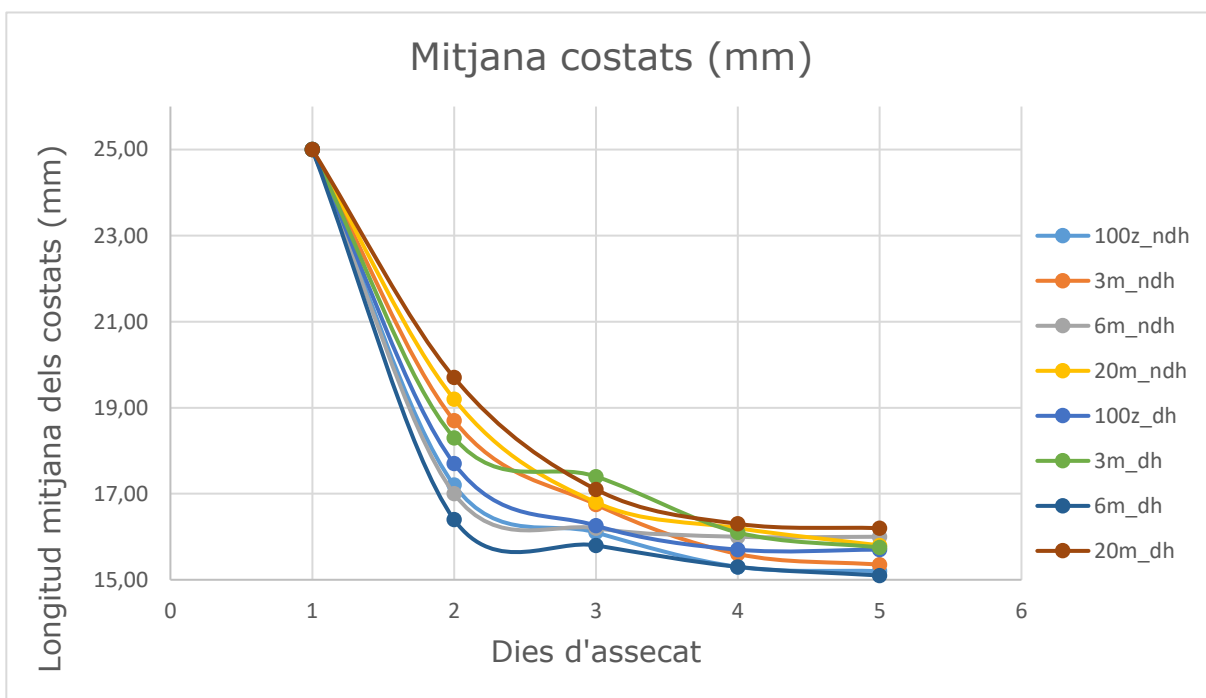


Figura 58. Gràfica comparativa de la grandària de les mostres en front del dies d'assecat.

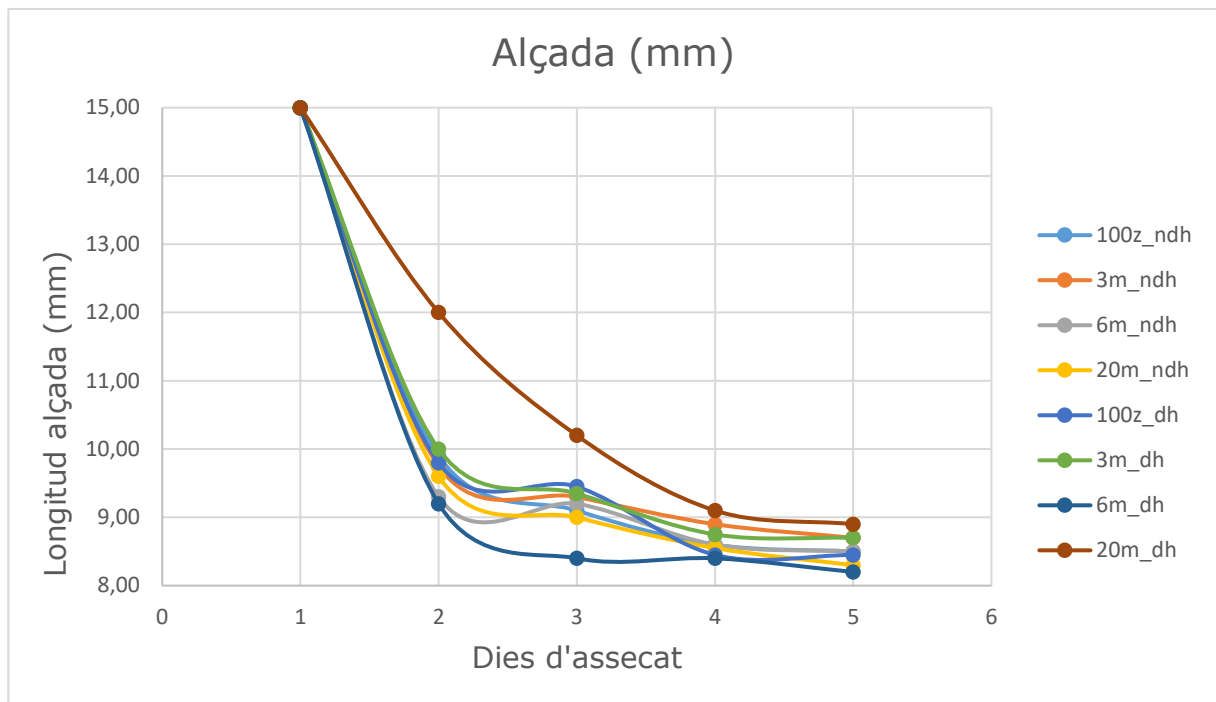


Figura 59. Gràfica comparativa de la alçada de les mostres en front dels dies d'assecat.

En les figures 58 i 59 es pot analitzar aquest estudi que relaciona el temps d'assecat en funció de la grandària i alçada de la peça. Aquestes gràfiques tendeixen a ser estables al 4t i 5é dia d'assecat. Tenint en compte els resultats, en aquest projecte s'ha dut a terme un procés d'assecat de 5 dies. Per altra banda, s'ha comprovat que el període de temps seleccionat evita que les mostres es trenquin durant el procés de sinterització.

A continuació, per afavorir les anàlisis dels resultats es mostraran les provetes i la nomenclatura utilitzada en el treball.

- En la figura 60, es poden observar les mostres impreses tallades en secció transversal. A partir de la tècnica EDS, s'ha determinat la composició que presenten les provetes en funció de la profunditat. D'aquesta manera es pot analitzar si hi ha hagut una difusió entre els dos materials degut al augment del percentatge de cèria. En la imatge es pot diferenciar a simple vista com varia la tonalitat de la capa exterior en funció de la composició que presenta. La proveta de la Figura 60a, presenta un contingut 3% molar de CeO_2 . La mostra b), presenta un contingut del 6% molar de CeO_2 i la mostra c), presenta un contingut d'un 20% molar de CeO_2 . Així mateix, es pot veure les imperfeccions que presenten les unions de la capa exterior amb el material interior on els porus negres indiquen que durant el procés de sinterització hi ha hagut una des cohesió entre les dues parts.

-

Aquestes provetes transversals seran anomenades per al seu posterior anàlisi com:

- Proveta Figura60a: 3m_trans_ndh.
- Proveta Figura60b: 6m_trans_ndh.

- Proveta Figura 60c: 20m_trans_ndh.

On:

- "X"m indica el percentatge molar que conté el material envoltant de cada proveta.
- *trans* indica que aquesta proveta ha estat tallada transversalment.
- *ndh* indica que aquestes provetes no s'han sotmès al procés de degradació hidrotèrmica.

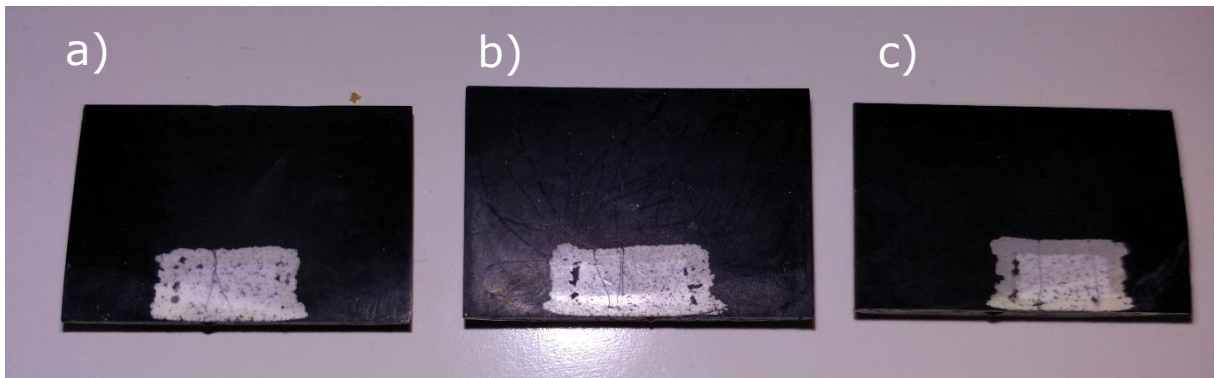


Figura 60. Provetes a), b) i c). Compostes d'un 3, 6 i 20% molar de CeO_2 com a material que envolta al material base, ZrO_2 .

- Altres provetes han estat fabricades per a ser analitzades tant mecànica com microestructuralment. Les mostres s'han diferenciat en funció del comportament que presenten enfront la degradació hidrotèrmica i el contingut molar de cèria en la superfície. Posteriorment, els resultats es compararan amb els obtinguts en l'article "Enhanced reliability of yttria-stabilized zirconia for dental applications" [20], per diferenciar els mètodes per els quals es poden obtenir aquestes mostres. En la Figura 61, es pot visualitzar les mostres caracteritzades per la seua composició molar que no han estat degradades hidrotèrmicament. La Figura 61a ha sigut fabricada totalment per el seu material base (100% ZrO_2). La Figura 61b conté un 3% molar de cèria a la superfície, la Figura 61c conté un 6% molar de cèria a la superfície i per últim, la Figura 61d, conté un 20% molar de cèria. En la figura 62 es pot veure el mateix, però aquestes, han estat sotmeses a procés de degradació. La Figura 62a mostra la proveta fabricada amb un 100% de ZrO_2 , la Figura 62b mostra la proveta que conté un 3% molar de cèria a la superfície, la Figura 62c mostra la proveta caracteritzada per un 6% molar, i per últim, la Figura 62d, indica que aquesta proveta conté un 20% molar de cèria.

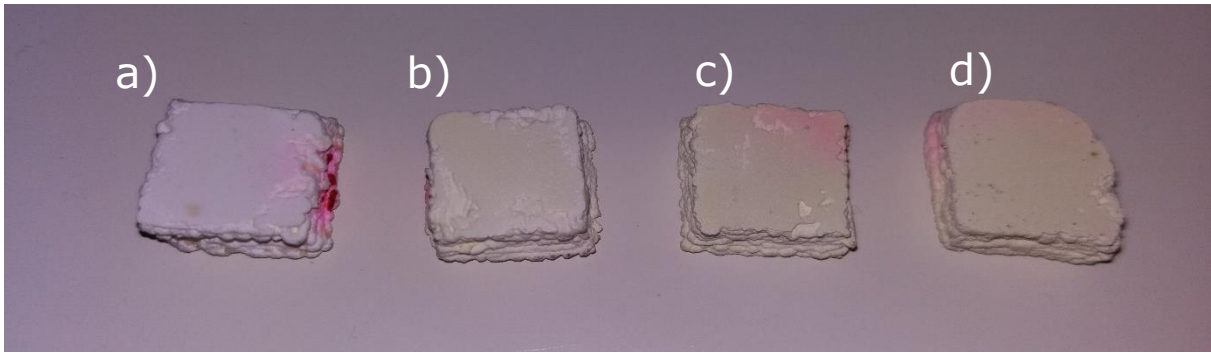


Figura 61. En la imatge, proveta a) amb 100% contingut ZrO_2 i les provetes b) amb 3%, c) amb 6% i d) amb 20% molar de CeO_2 no degradades.

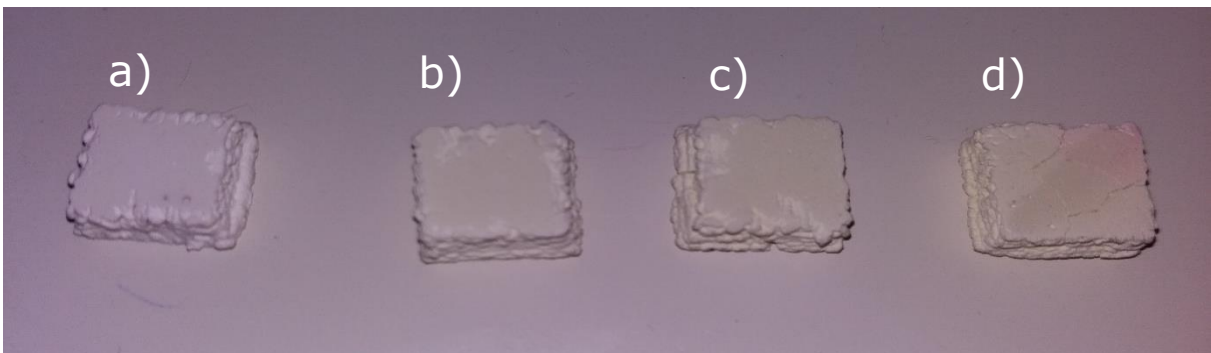


Figura 62. En la imatge, proveta a) amb 100% contingut ZrO_2 i les provetes b) amb 3%, c) amb 6% i d) amb 20% molar de CeO_2 degradades.

Aquestes provetes han estat anomenades per al seu posterior anàlisi:

- Provetes no degradades:
 - Proveta a): 100z_ndh.
 - Proveta b): 3m_ndh.
 - Proveta c): 6m_ndh.
 - Proveta d): 20m_ndh.
- Provetes degradades:
 - Proveta a): 100z_dh.
 - Proveta b): 3m_dh.
 - Proveta c): 6m_dh.
 - Proveta d): 20m_dh.

On:

- "X"z és el percentatge de ZrO_2 .
- "X"m és el percentatge molar de CeO_2 .
- ndh indica que aquestes provetes no han estat sotmeses al procés de degradació hidrotèrmica.
- dh indica que aquestes provetes han estat sotmeses al procés de degradació hidrotèrmica.

4.2. Caracterització de les mostres fabricades

En aquest subapartat, es parla de les característiques de les provetes que han estat impreses. En el apartat 4.2.1, s'analitza el estat de les mostres que han sigut sotmeses al procés de degradació hidrotèrmica. En els posteriors apartats, es determina i caracteritza, mitjançant diverses tècniques no destructives, les provetes. D'aquesta manera s'ha determinat la porositat superficial, la densitat, la mida de gra i la composició transversal mitjançant la tècnica de EDS.

4.2.1. Procés de degradació hidrotèrmica: Aspectes visuals

En aquest apartat, s'ha estudiat visualment l'estat de les mostres sotmeses al procés de degradació hidrotèrmica.

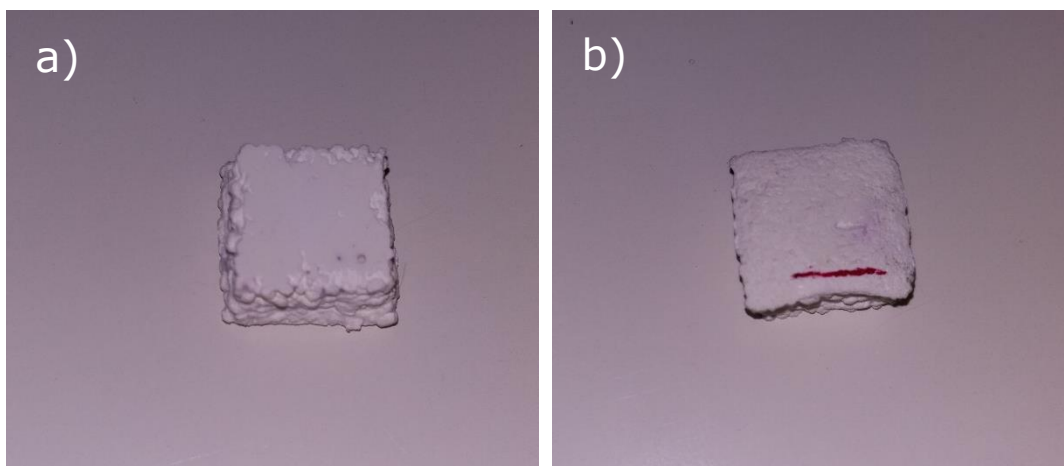


Figura 63. Figura 63a, part superior de la proveta 100% ZrO_2 que ha estat degradada. Figura 63b, part inferior exposada al vapor.

La proveta de la Figura 63, formada per un 100% del material base (ZrO_2), no presenta defectes visuals a escala macroscòpica.

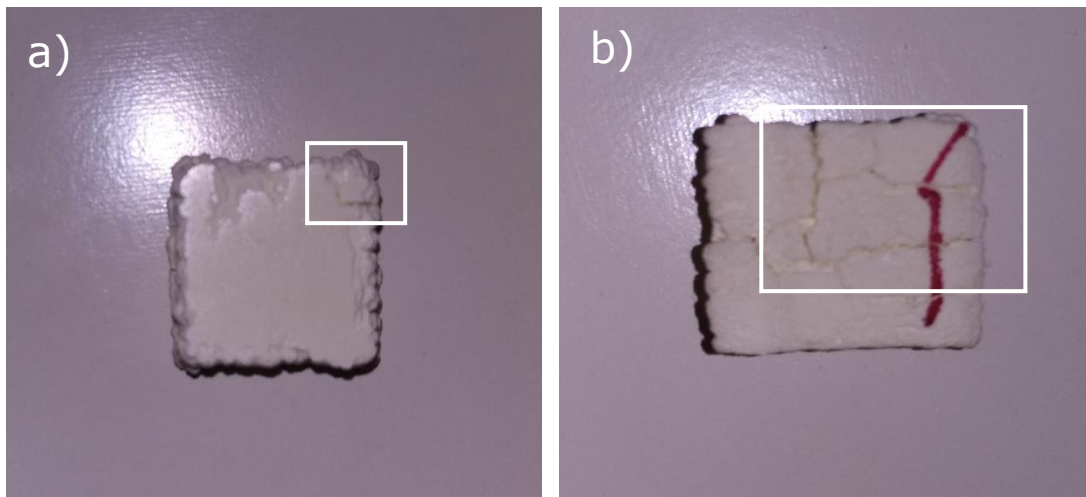


Figura 64. *Figura 64a, part superior de la proveta 3% molar de CeO_2 que ha estat degradada. Figura 64b, part inferior.*

En la Figura 64, s'observa com la mostra amb un 3% molar de CeO_2 presenta imperfeccions i esquerdes. En la Figura 64a, s'observa un despreniment de material en el requadre marcat. En la cara inferior exposada al vapor, s'observen una gran quantitat d'esquerdes. La penetració del vapor dins del material porós ha provocat un augment de volum en la mostra, i consegüentment, l'esquerdat de la superfície.

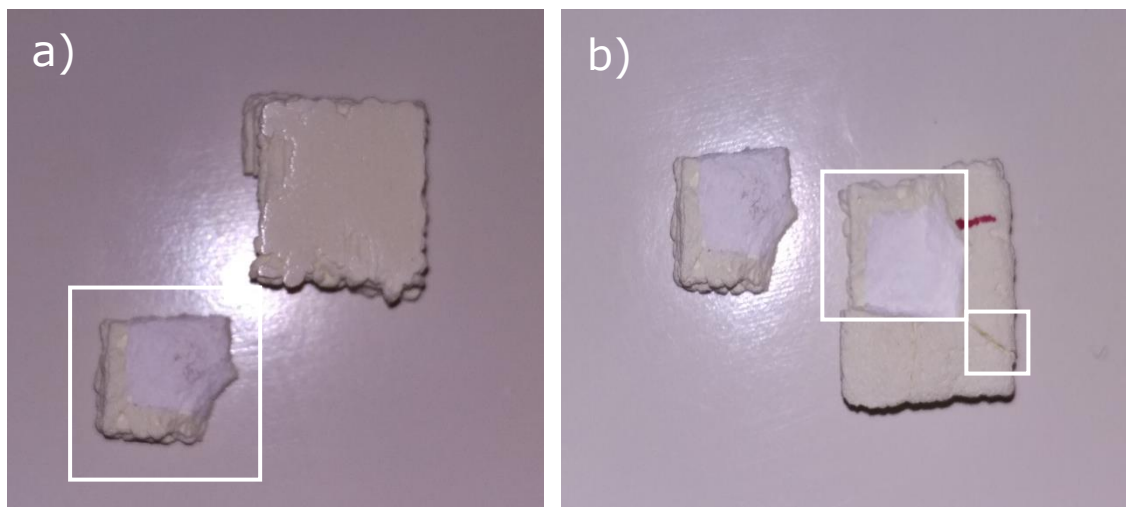


Figura 65. *Figura 65a, part superior de la proveta 6% molar de CeO_2 que ha estat degradada. Figura 65b, part inferior de la proveta.*

En la Figura 65, es visualitza com la proveta ha patit un despreniment de la part inferior del cub. Aquest despreniment s'ha produït per la infiltració del vapor d'aigua dins de la mostra a través dels porus. La part superior de la mostra es manté intacta a nivell macroscòpic.

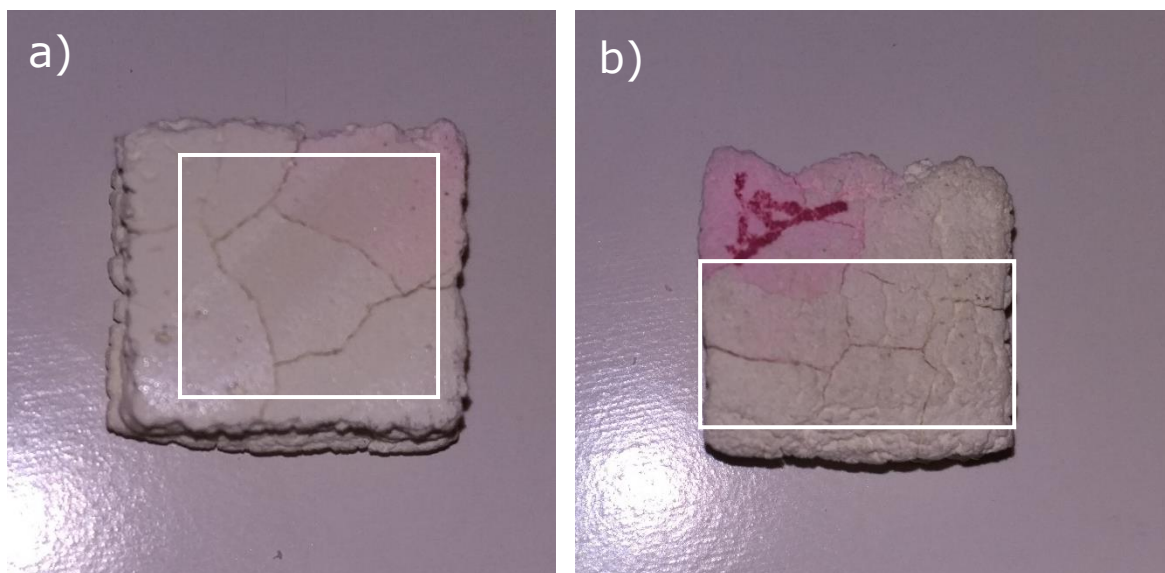


Figura 66. *Figura 66a, part superior de la proveta 20% molar de CeO_2 que ha estat degradada. Figura 66b, part inferior de la proveta.*

Com es pot observar en la Figura 66, tant en la part superior com en la part inferior la proveta presenta un deteriorament excessiu a causa d'aquest procés de degradació. Es pot visualitzar de manera clara les esquerdes que presenta la inferior, que ha estat exposada directament al vapor, com tant la cara superior, que no ho ha estat.

Com a resultat del estudi visual realitzat, les provetes amb una composició 100% ZrO_2 i una composició 3% molar de cèria en la superfície, són les més útils a l'hora de resistir enfront aquest procés de degradació. Així mateix, s'ha demostrat que provetes fabricades amb percentatges majors de cèria, tendeixen a esgucar i a trencar-se.

4.2.2. Porositat superficial

Per a caracteritzar la porositat, s'ha realitzat un anàlisi superficial a les provetes en funció del percentatge molar de cèria. A continuació es mostren les imatges i els resultats obtinguts.

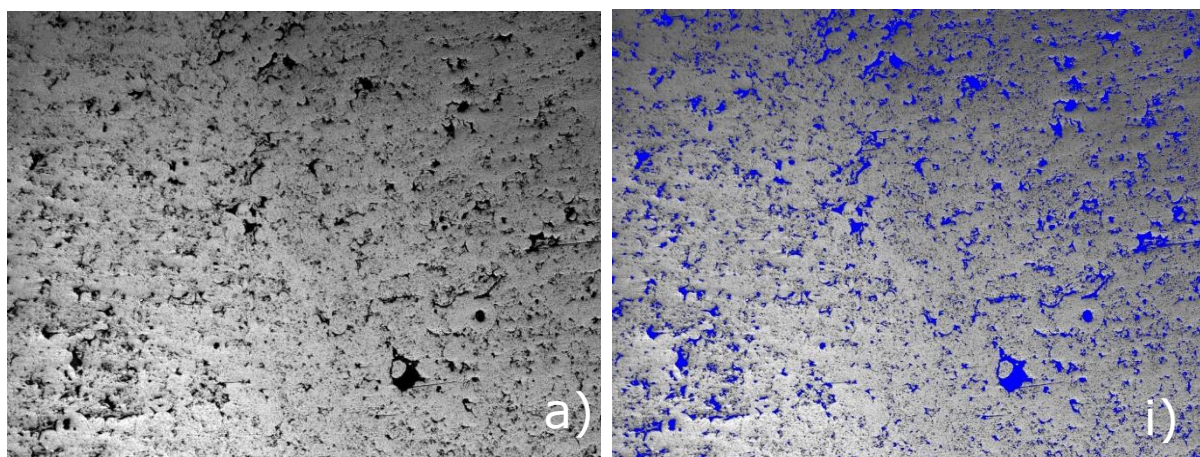


Figura 67. Porositat superficial de la mostra "100z_ndh".

Mostra 1: 100z_ndh	
Porositat:	8.87% \pm 4%

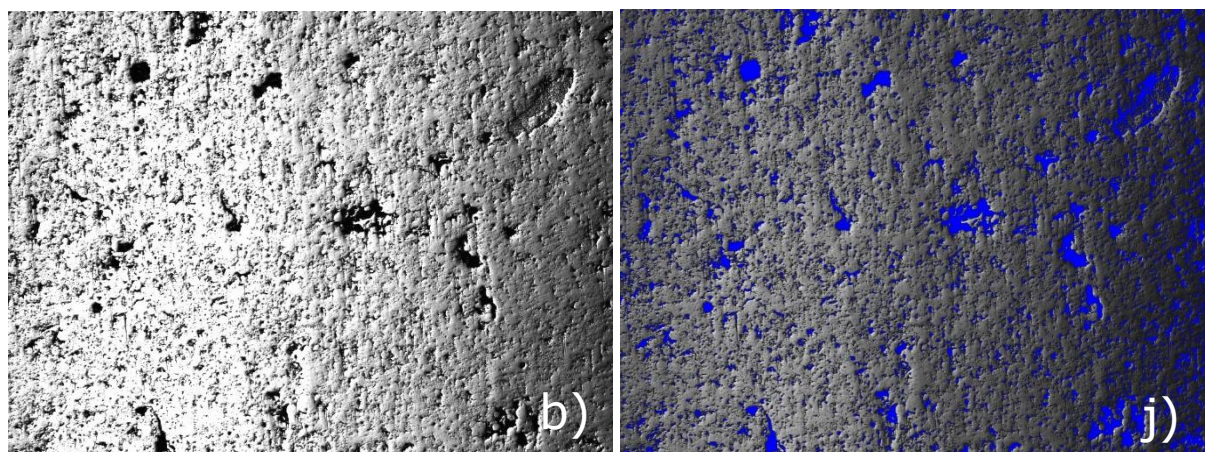


Figura 68. Porositat superficial de la mostra "100z_dh".

Mostra 2: 100z_dh	
Porositat:	8.85% \pm 3%

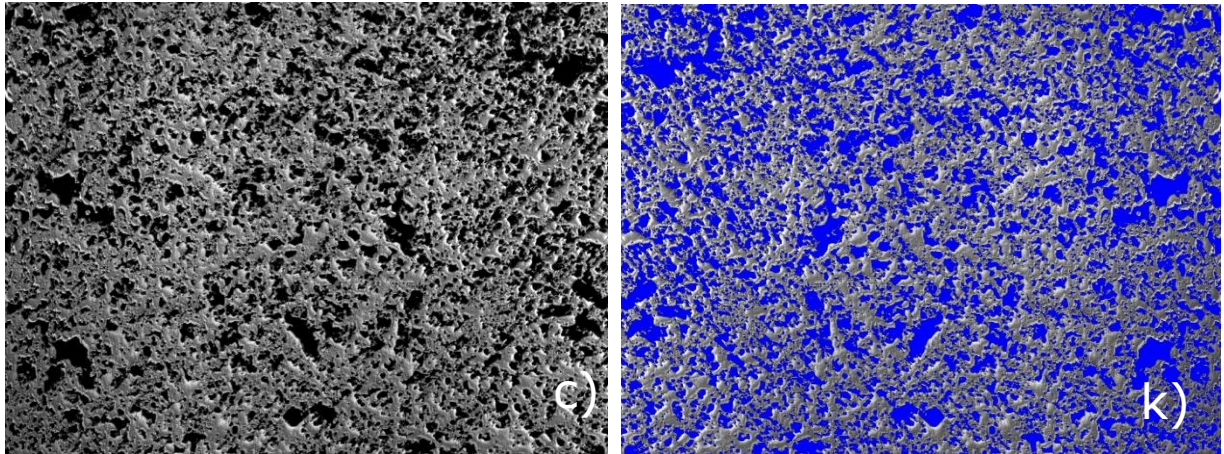


Figura 69. Porositat superficial de la mostra "3m_ndh".

Mostra 3: 3m_ndh	
Porositat:	30.52% \pm 2.87%

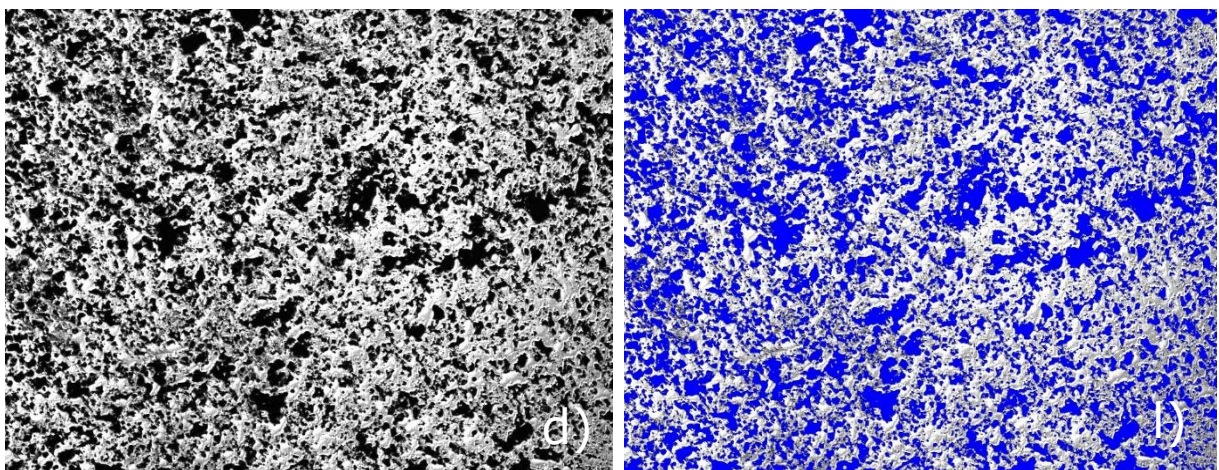


Figura 70. Porositat superficial de la mostra "3m_dh".

Mostra 4: 3m_dh	
Porositat:	35.97% \pm 3.18%

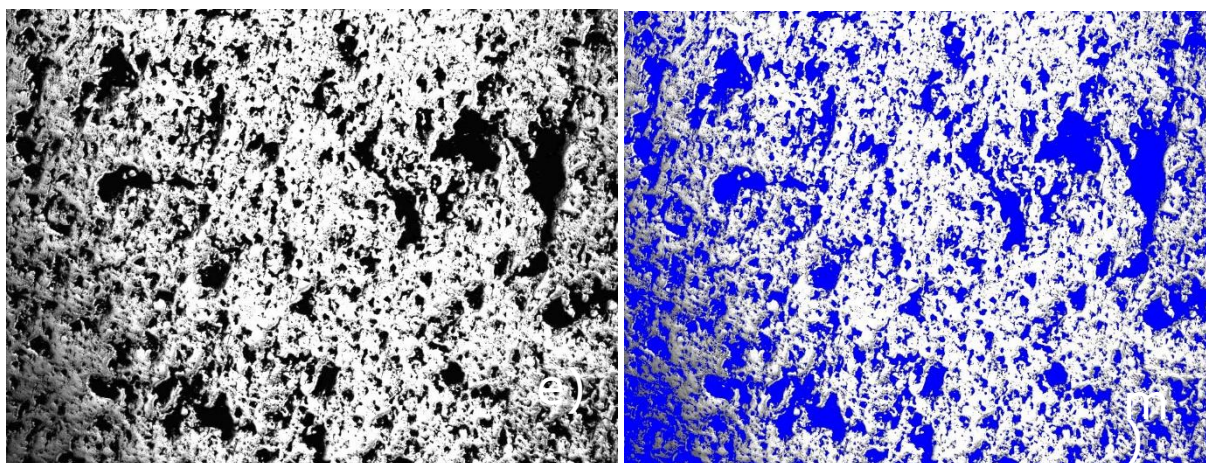


Figura 71. Porositat superficial de la mostra "6m_ndh".

Mostra 5: 6m_ndh	
Porositat:	33.16% \pm 5%

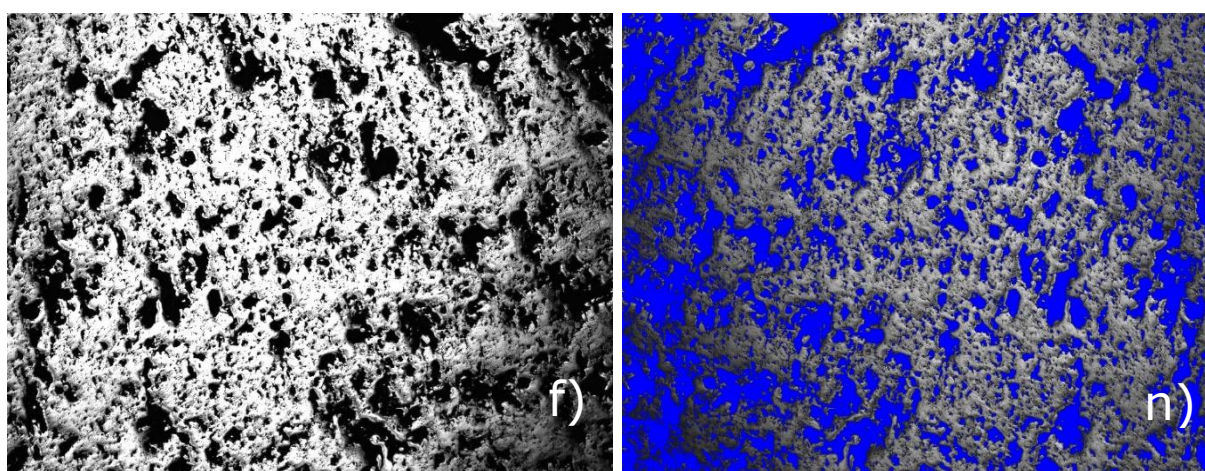


Figura 72. Porositat superficial de la mostra "6m_dh".

Mostra 6: 6m_dh	
Porositat:	30.22% \pm 6.98%

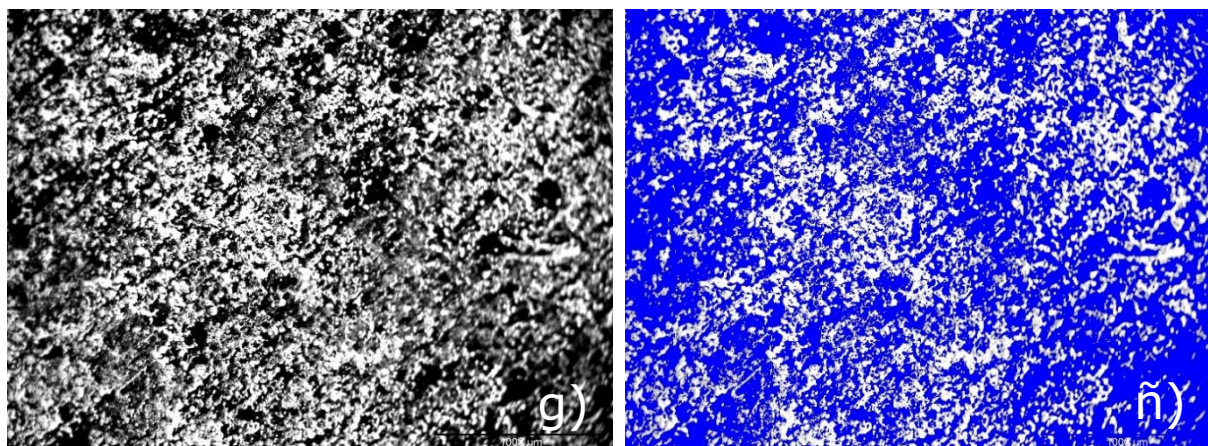


Figura 73. Porositat superficial de la mostra "20m_ndh".

Mostra 7: 20m_ndh	
Porositat:	61.47% ± 2.97%

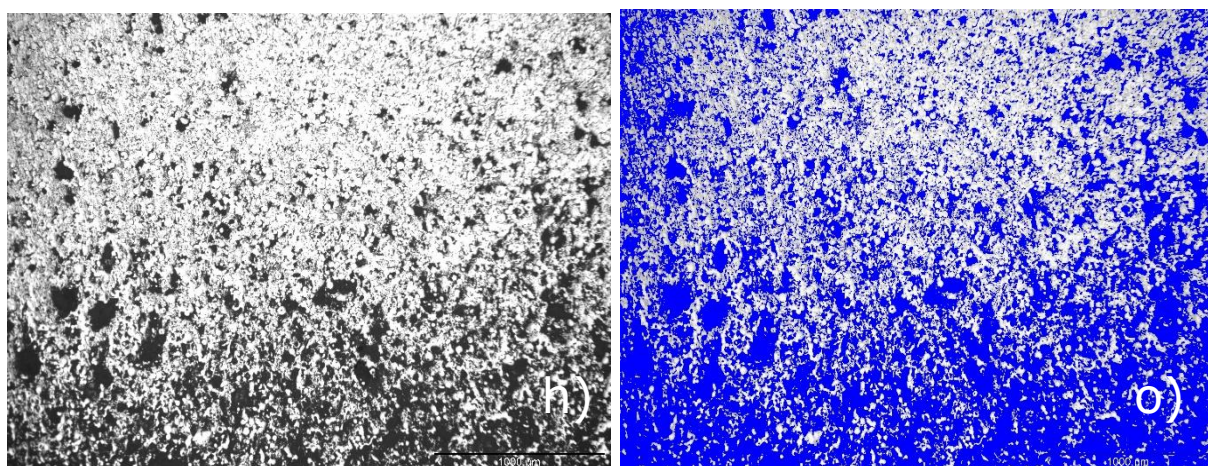


Figura 74. Porositat superficial de la mostra "20m_dh".

Mostra 8: 20m_dh	
Porositat:	53.67% ± 5.01%

En la gràfica següent, s'observa un augment de la porositat relacionat amb l'augment del percentatge de cèria en la superfície de les mostres. Les provetes que han estat degradades tenen valors similars al de les provetes no degradades, on la línia de tendència té la mateixa pendent.

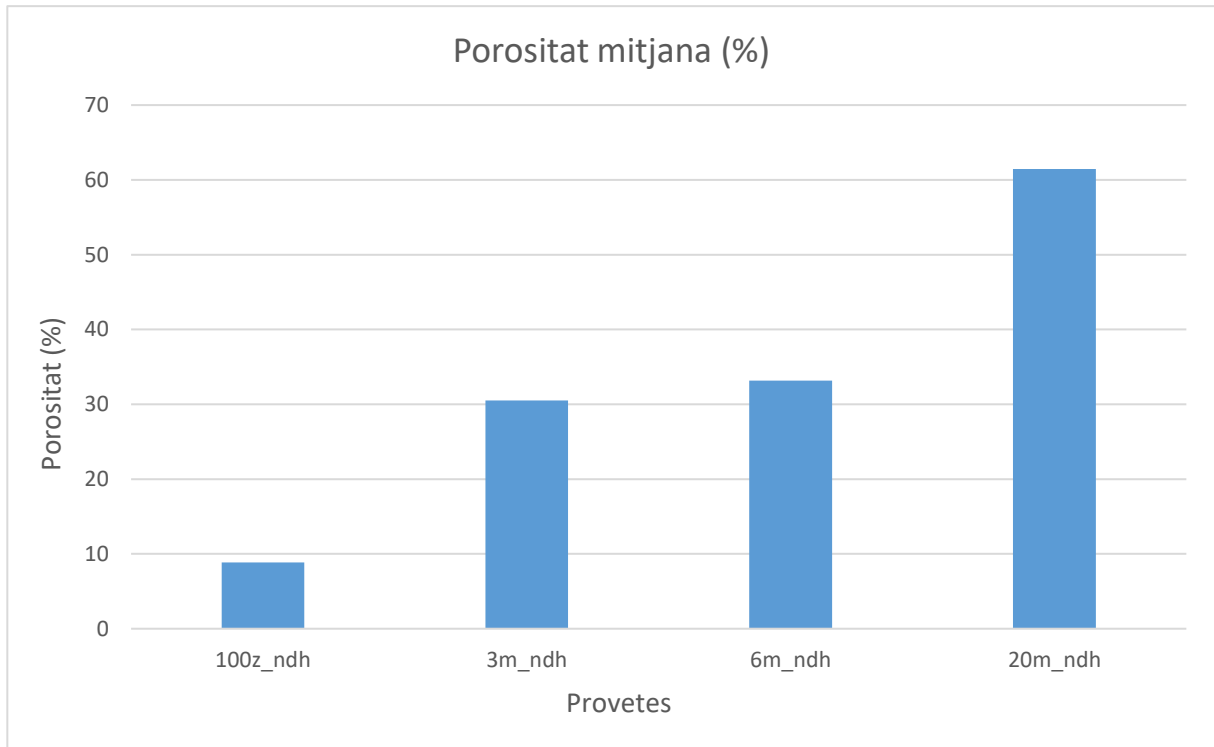


Figura 75. *Gràfica comparativa de la porositat aparent mitjana de les provetes no degradades.*

Aquests resultats poden comparar-se amb els del article "Enhanced reliability of yttria-stabilized zirconia for dental Applications" [20], on les provetes anomenades "AS" i "1150L" contenen un 100% de ZrO_2 i un 3% molar de cèria en la superfície respectivament. En aquest article, les mostres amb percentatges de cèria més alts contenen una porositat superficial major, de manera que segueix la mateixa tendència lineal que les mostres que han estat fabricades en aquest treball.

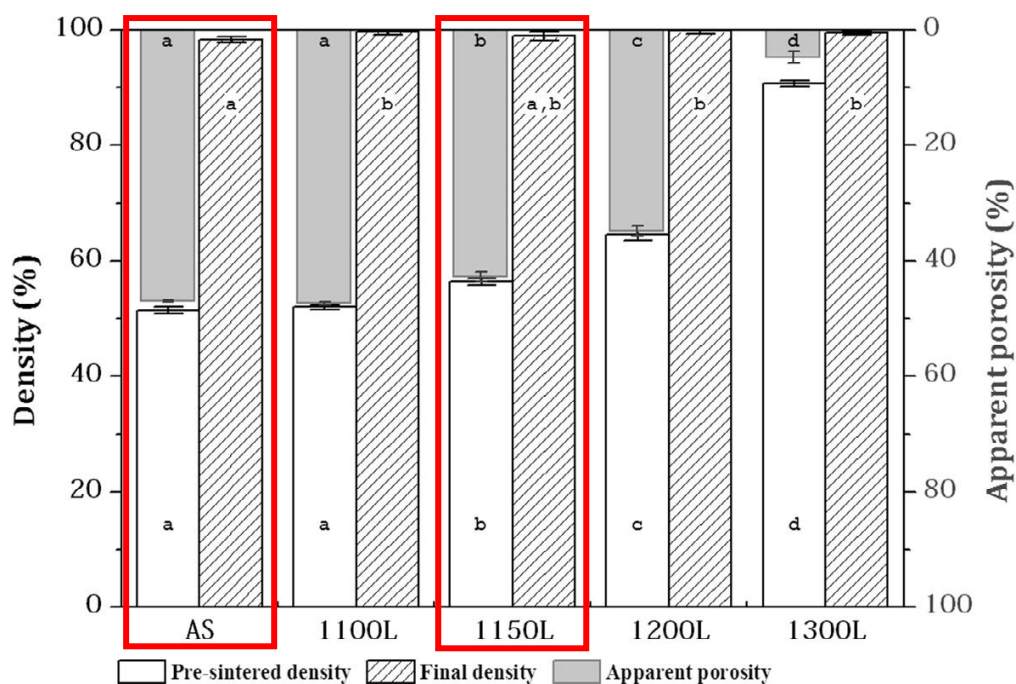


Figura 76. Gràfica comparativa de les porositats aparents i densitats relatives del article "Enhanced reliability of yttria-stabilized zirconia for dental applications" [20].

4.2.3. Densitat

En aquest subapartat es realitza un estudi de la densitat per el mètode d'Arquímedes. Els resultats obtinguts han estat per relacionar aquesta propietat amb altres com la porositat i la duresa. A continuació, es presenten els resultats dels valors de densitat obtinguts. En la Taula 4, s'observen els resultats.

Taula 4. Densitats de les mostres, valors obtinguts per el mètode d'Arquímedes.

Provetes	Densitat (g/cm ³)	Densitat Relativa (%)
100z_ndh	5,07	83
3m_ndh	4,92	81
6m_ndh	4,82	79
20m_ndh	4,41	73
100z_dh	5,15	84
3m_dh	4,99	82
6m_dh	4,77	78
20m_dh	4,47	73

Les densitats de totes les provetes estan al voltant dels 4-5 g/cm³. Considerant que la densitat teòrica de la zirconià 3y-TZP és de 6,10 g/cm³, les densitats relatives es situen al voltant del 82%. Com es pot observar en les Figures 77 i 78,

les densitats tendeixen a disminuir quan el percentatge de cèria es major. Cal destacar que les provetes degradades hidrotèrmicament tenen valors similars i també, tendeixen a ser menys denses d'acord amb percentatges majors de cèria en la superfície.

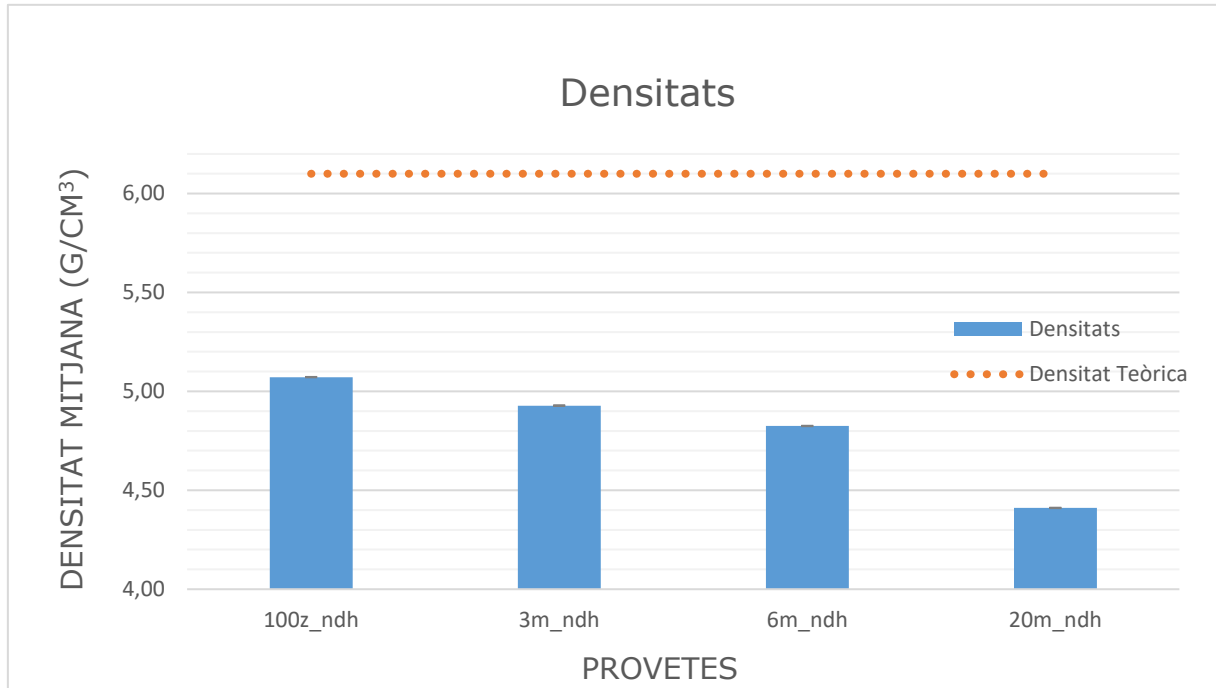


Figura 77. Gràfica comparativa de les densitats de les provetes no degradades.

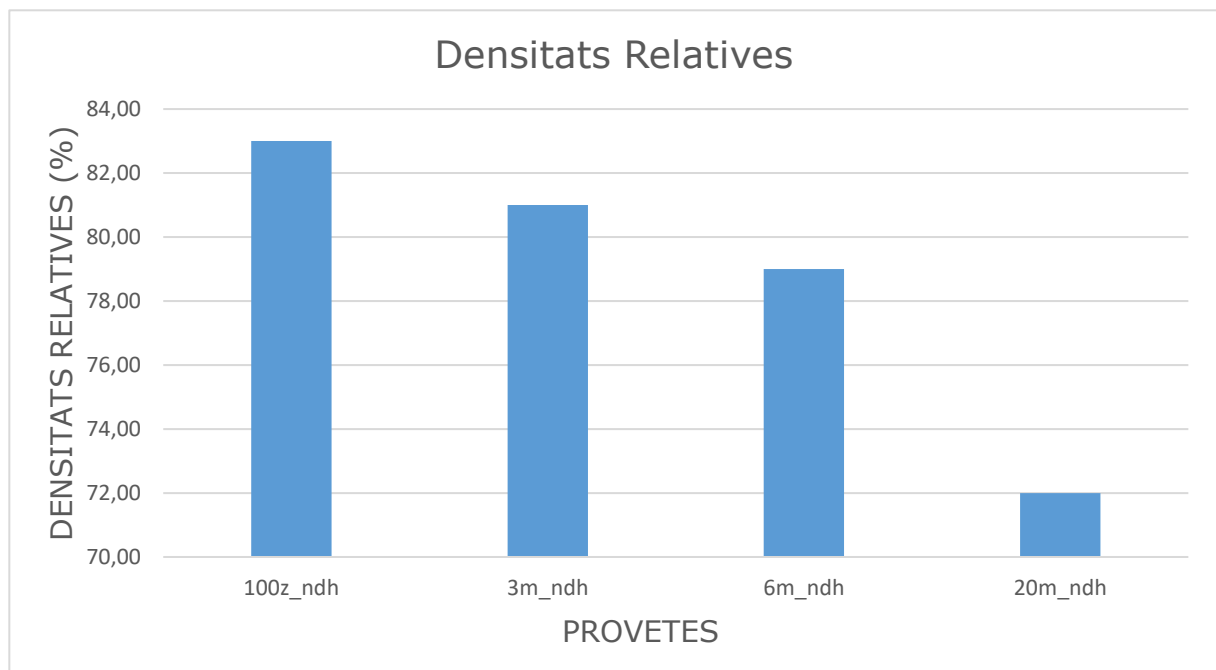


Figura 78. Gràfica comparativa de les densitats relatives de les provetes no degradades.

En la Figura 79, es pot visualitzar la relació que presenta la porositat mitjana aparent amb la densitat relativa en tant per cent. En aquesta gràfica es contempla la relació que presenten les dues propietats del material. Amb majors percentatges molars de cèria en la superfície, tant per a les provetes degradades com per a les provetes que no ho han estat, la densitat és progressivament menor.

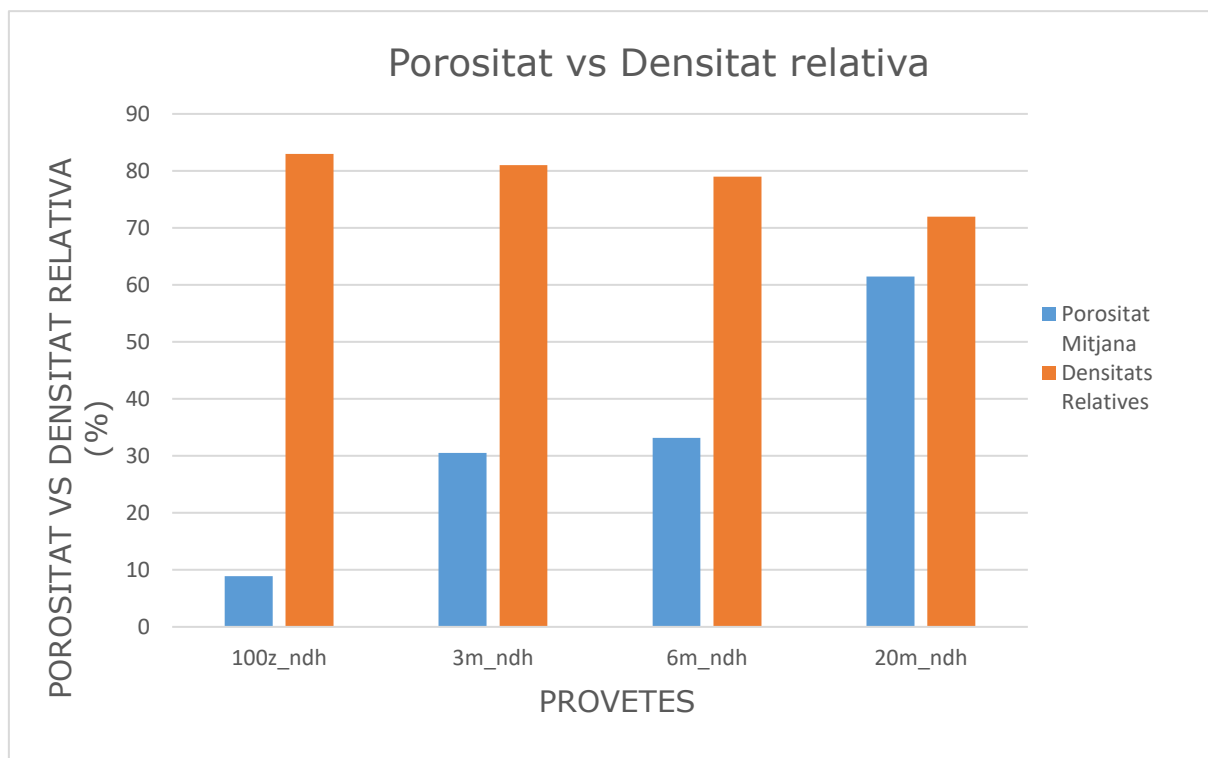


Figura 79. Gràfica comparativa de les densitats relatives enfront de la porositat aparent de les provetes.

En comparació a altres resultats obtinguts mitjançant tècniques tradicionals com el cas de compressió isostàtica en fred (CIP). Les densitats relatives obtingudes en el article de Erik Camposilvan, Fernando Garcia Marro, Álvaro Mestra i Marc Anglada [20], estan al voltant de 97-99% [Figura 76]. Mitjançant la impressió 3D s'ha obtingut mostres amb densitats relatives al voltant del 80-84%.

La diferència dels resultats radica en el mètode d'obtenció de les mostres abans del procés de sinterització. Les mostres fabricades mitjançant un procés de compressió isostàtica en fred han estat compreses evitant així, tot tipus de imperfeccions superficials. En les provetes que s'han imprès, el material utilitzat ha estat depositat capa sobre capa evitant així el control d'aquests paràmetres.

4.2.4. Mida de gra mitjançant "Scanning Electron Microscopy (SEM)"

Per a realitzar un anàlisi de la mida de gra de les mostres s'ha utilitzat un mètode normalitzat basat en la norma UNE-EN ISO 643:2004 [46]. El mètode utilitzat és el "Mètode de la intersecció o de Heyn", on els resultats obtinguts són longituds mitjanes de la mida del gra. A continuació en la Taula 5, s'observen els resultats.

Taula 5. Mida de la longitud mitjana dels grans de les provetes.

Provetes	Mida de gra (μm)
100z_ndh	0,27
100z_dh	0,27
3m_ndh	0,27
3m_dh	0,28
6m_ndh	0,31
6m_dh	0,32
20m_ndh	0,32
20m_dh	0,33

A continuació es presenten una sèrie de imatges realitzades mitjançant el "Scanning Electron Microscopy" (SEM) on s'ha pogut calcular la mida de gra de cada una de les mostres.

- Provena: 100z_ndh

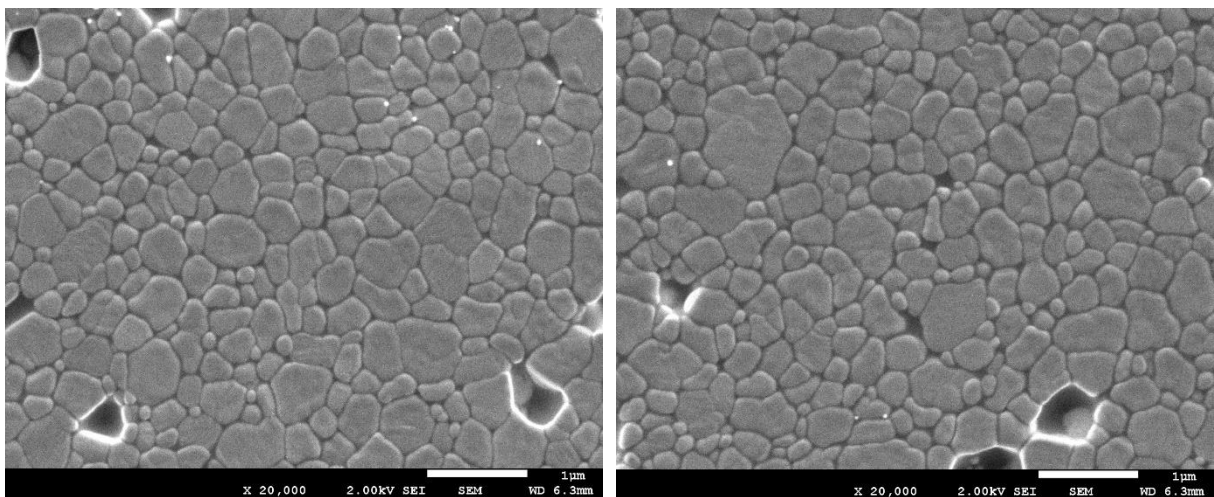


Figura 80. Microestructura de la proveta 100z_ndh.

Mida de gra	0,27±0,02
--------------------	------------------

- Probeta: 100z_dh

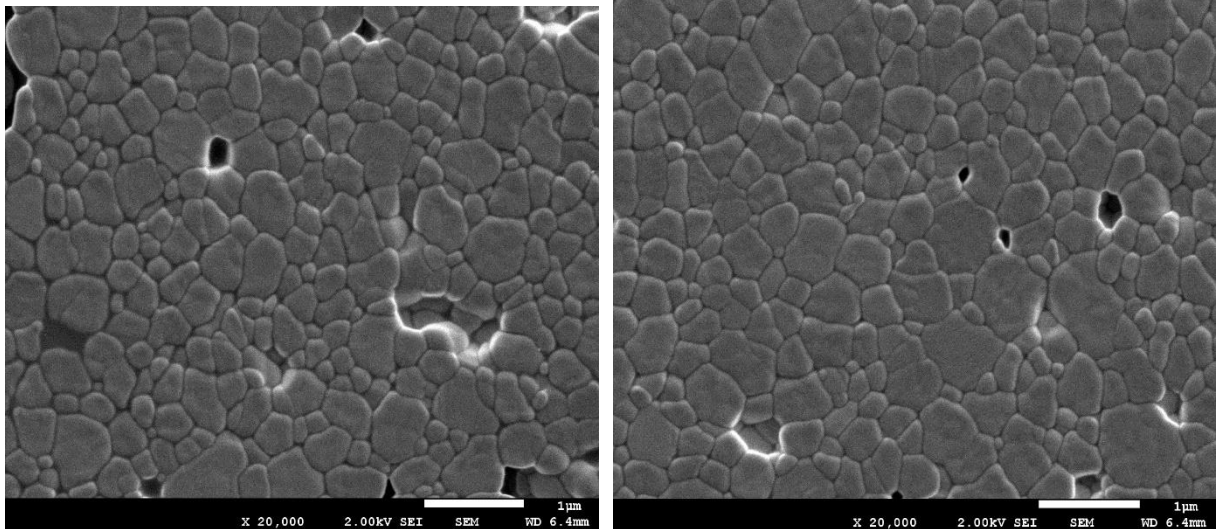


Figura 81. *Microestructura de la probeta 100z_dh.*

Mida de gra	0,274±0,006
--------------------	--------------------

- Probeta: 3m_ndh

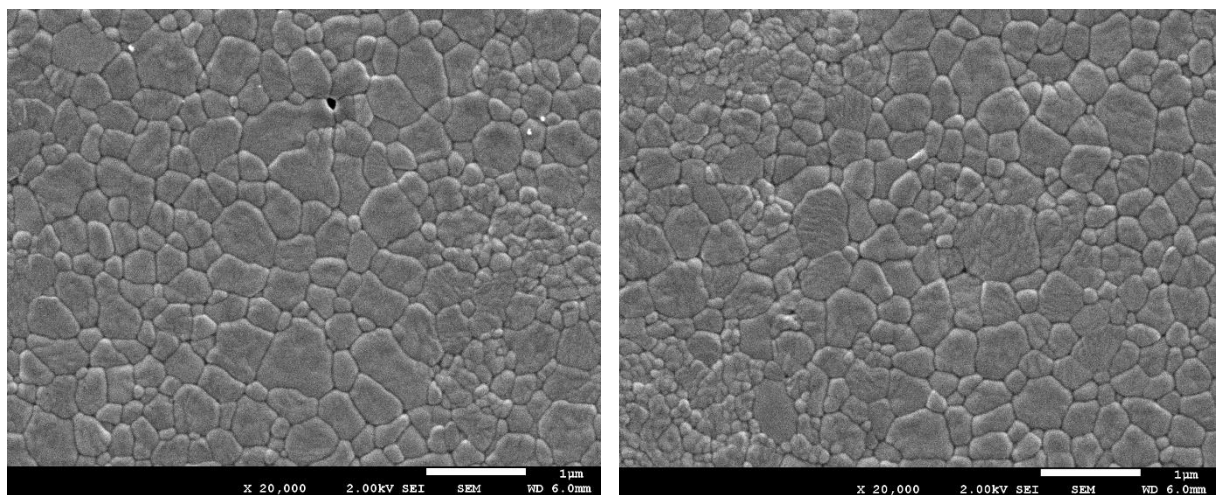


Figura 82. *Microestructura de la probeta 3m_ndh.*

Mida de gra	0,269±0,008
--------------------	--------------------

- Proveta: 3m_dh

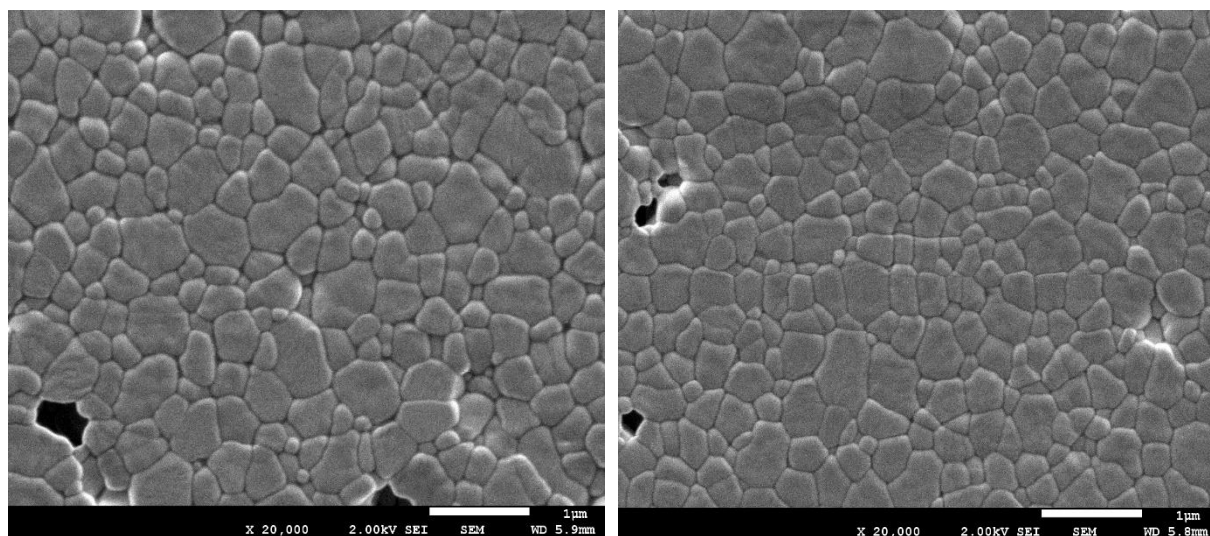


Figura 83. *Microestructura de la proveta 3m_dh.*

Mida de gra	$0,28 \pm 0,01$
--------------------	-----------------------------------

- Proveta: 6m_ndh

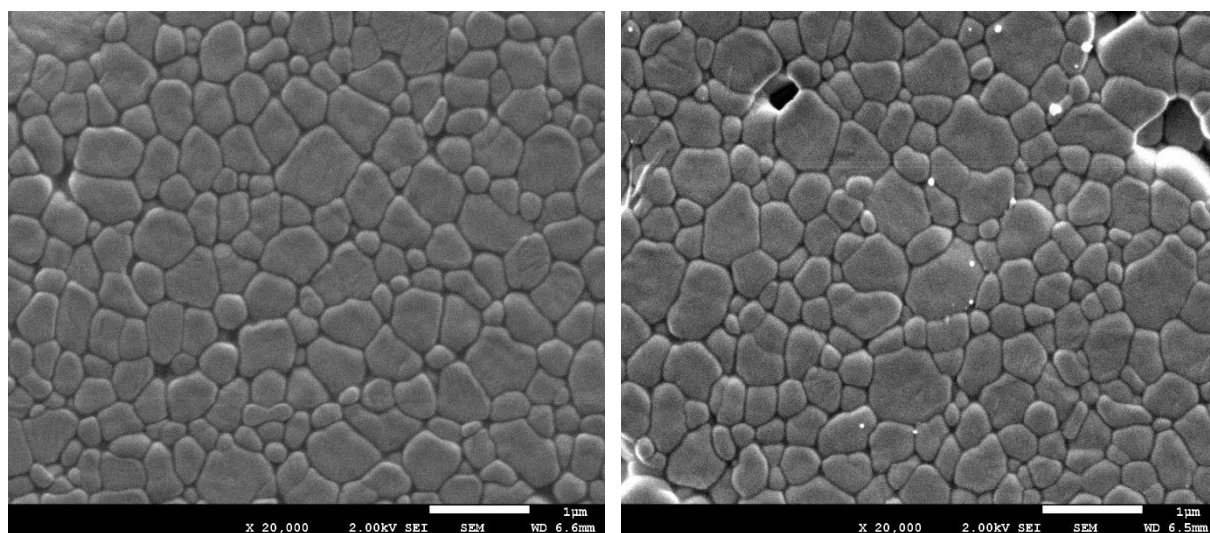


Figura 84. *Microestructura de la proveta 6m_ndh.*

Mida de gra	$0,305 \pm 0,0002$
--------------------	--------------------------------------

- Proveta: 6m_dh

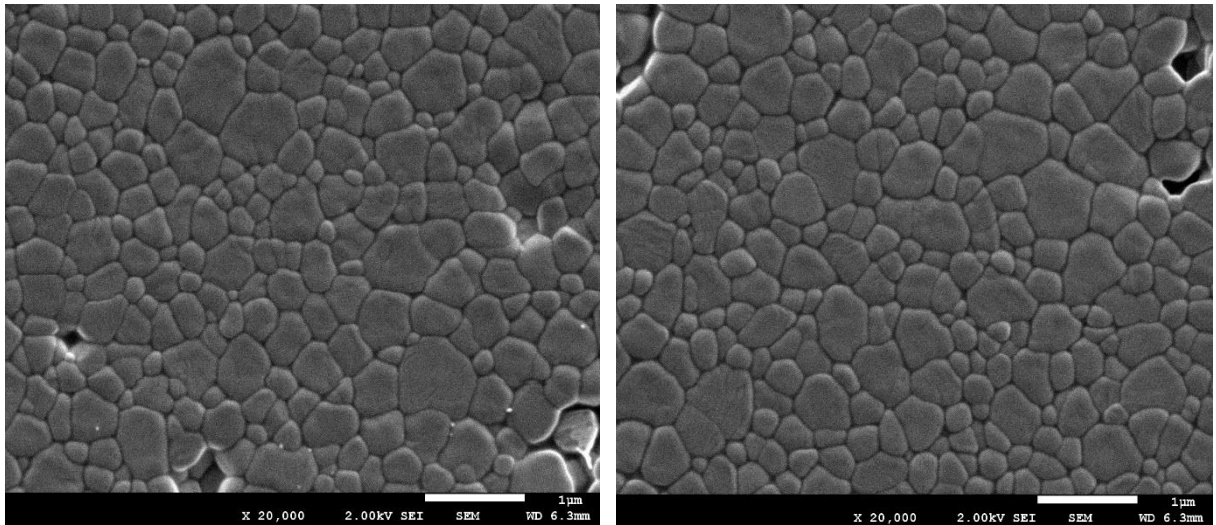


Figura 85. *Microestructura de la proveta 6m_dh.*

Mida de gra	$0,32 \pm 0,01$
--------------------	-----------------------------------

- Proveta: 20m_ndh

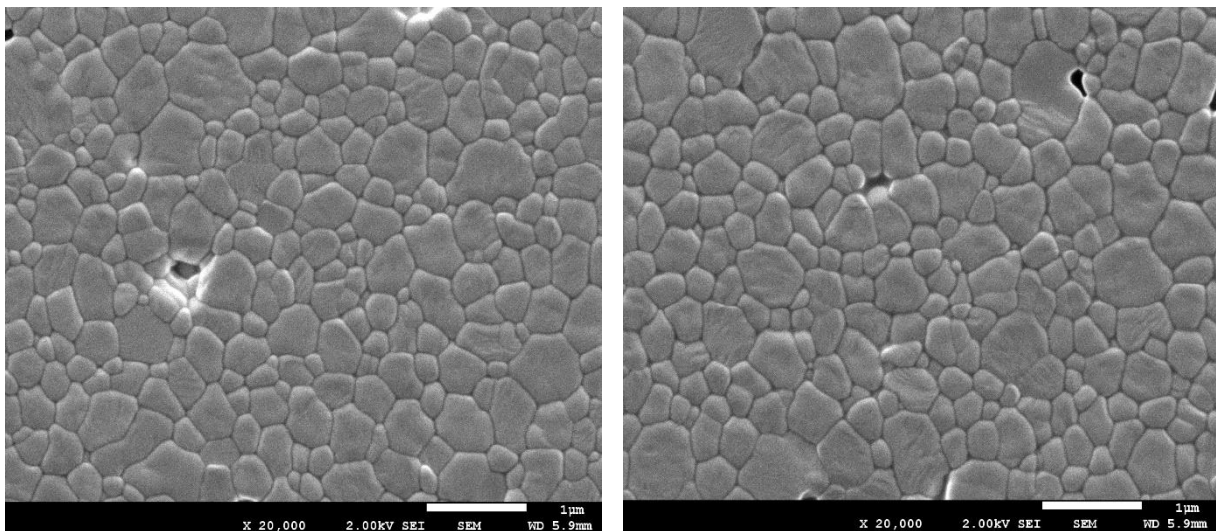


Figura 86. *Microestructura de la proveta 20m_ndh.*

Mida de gra	$0,32 \pm 0,01$
--------------------	-----------------------------------

- Proveta: 20m_dh

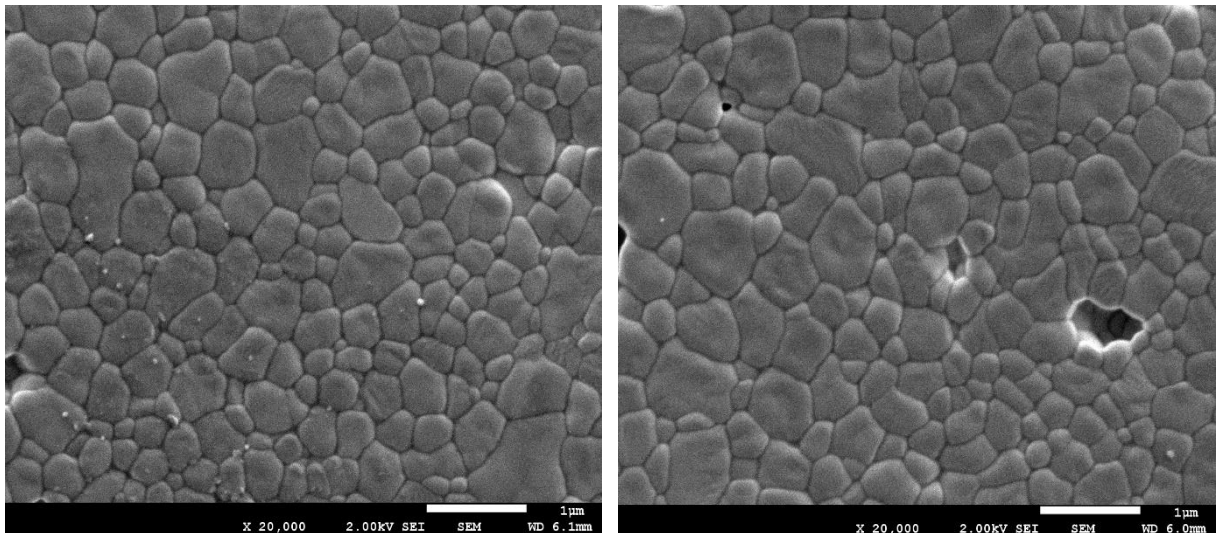


Figura 87. Microestructura de la proveta 20m_dh.

Mida de gra	0,331±0,009
--------------------	--------------------

Com s'observa en la Figura 88, la mida de gra de les provetes ha estat al voltant dels 0,27-0,34 µm, tant com per a les provetes no degradades com per a les que han estat exposades a aquest procés. Com es pot veure, amb percentatges majors d'òxid de ceri a la superfície, la mida de gra de les mostres és considerablement major.

S'ha observat que les provetes degradades tenen valors similars amb una tendència lineal similar a la de les provetes no degradades. Aquest resultat són aproximats a provetes fabricades per altres mètodes que tenen les mateixes característiques en quant a composició molar de cèria en la superfície.

En la Figura 89, la mostra 1150 (50% solution) presenta una composició 3% molar, amb una mida de gra de 0,39 µm. La mostra 1150 (75% solution) amb una composició 6% molar presenta una mida de gra de 0,37 µm. En comparació als resultats obtinguts, en aquesta gràfica, les provetes amb percentatges majors de cèria tenen una mida de gra major.

Altre factor a destacar és l'increment de la mida de gra en les provetes degradades hidrotèrmicament. En la Taula 4 i en la gràfica de la Figura 88, es pot contemplar que la mida de gra de les provetes sotmeses a un procés de degradació hidrotèrmica és superior.

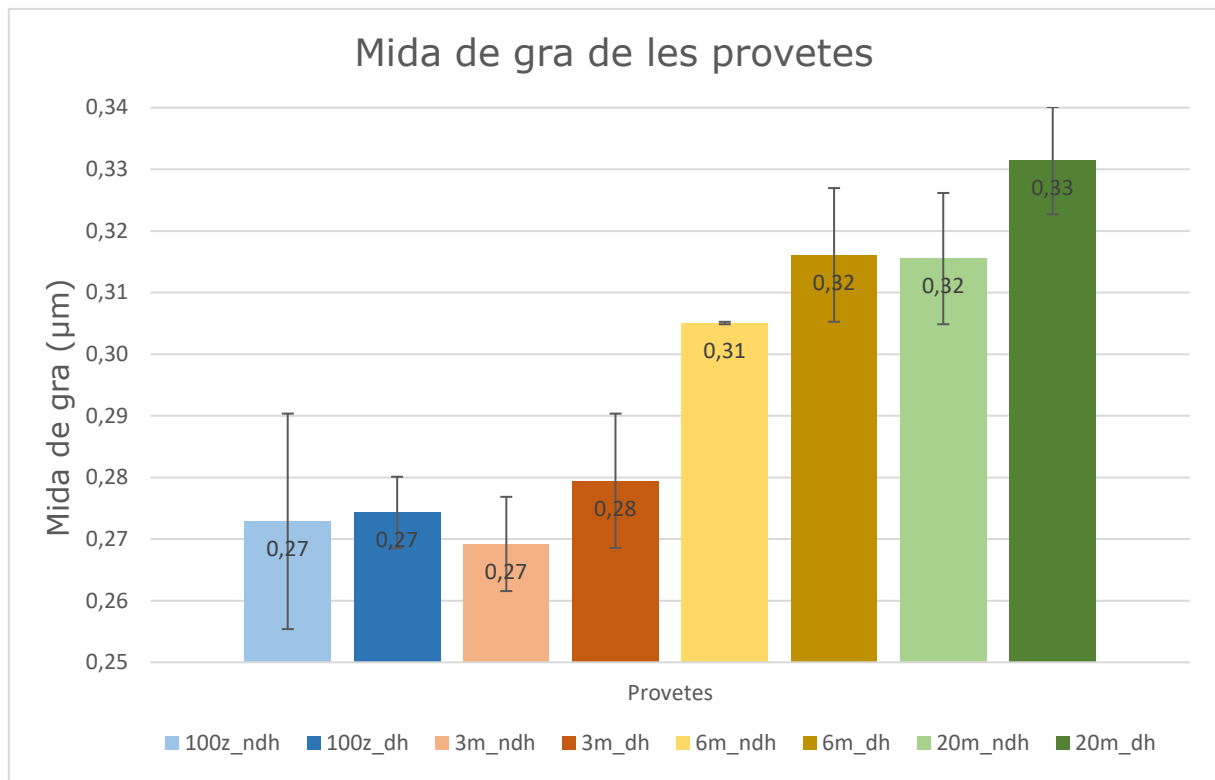


Figura 88. Gràfica comparativa de la mida de gra de les provetes.

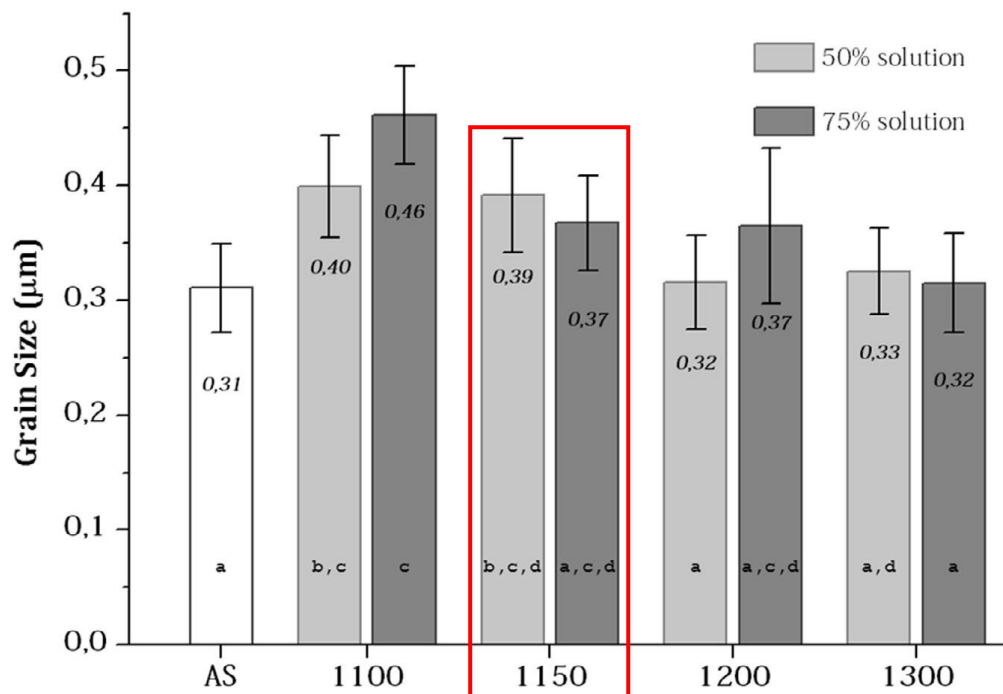


Figura 89. Gràfica comparativa de la mida de gra de les provetes fabricades per compressió isostàtica en fred. [20]

4.2.5. Variació del percentatge de cèria amb la profunditat (EDS)

En aquest apartat, s'ha estudiat mitjançant la tècnica EDS, la variació del percentatge de cèria amb la profunditat per avaluar la difusió entre les intercares dels dos materials que conformen les provetes. Aquest anàlisi s'ha realitzat en les provetes anomenades:

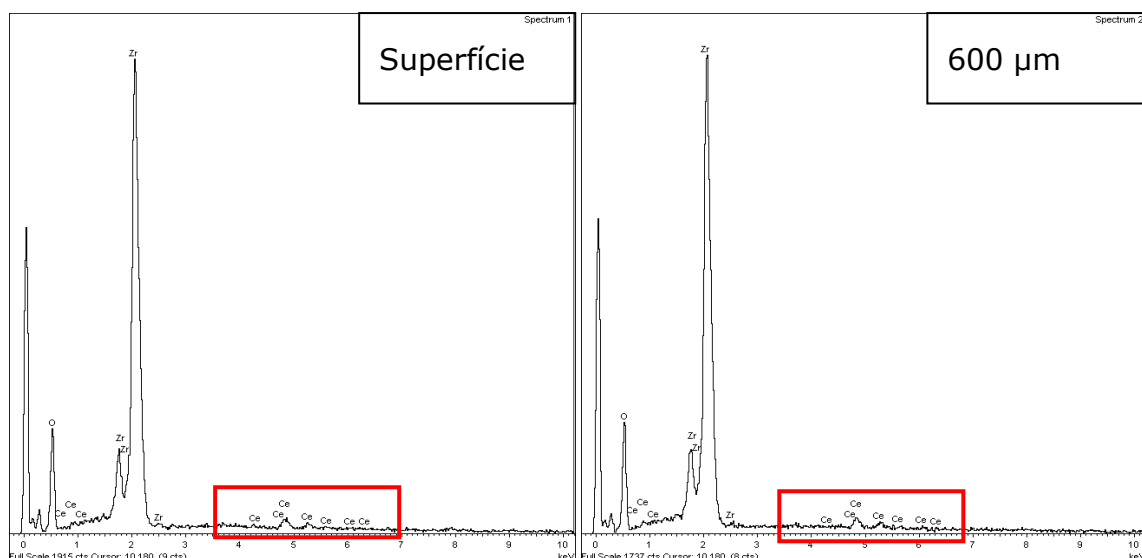
- 3m_trans_ndh
- 6m_trans_ndh
- 20m_trans_ndh

En les Taules 6,7 i 8 es pot observar el anàlisi que s'ha realitzat a les mostres transversals. En les taules es pot visualitzar el percentatge molar de cèria en funció de la profunditat de la mostra.

- Proвета: 3m_trans_ndh

Taula 6. Percentatges de cèria en funció de la profunditat de la mostra 3m_trans_ndh.

Percentatges de material en la mostra (%)					
	C	O	Zr	Ce	TOTAL
Superfície	16,31	32,05	48,72	2,94	100
600 µm	11,87	34,21	50,51	3,41	100
1200 µm	14,84	30,8	51,86	2,49	100
1800 µm	12,67	31,89	52,85	2,59	100
2400 µm	13,36	32,77	51,36	2,52	100
3000 µm	12,16	30,97	56,87	-	100



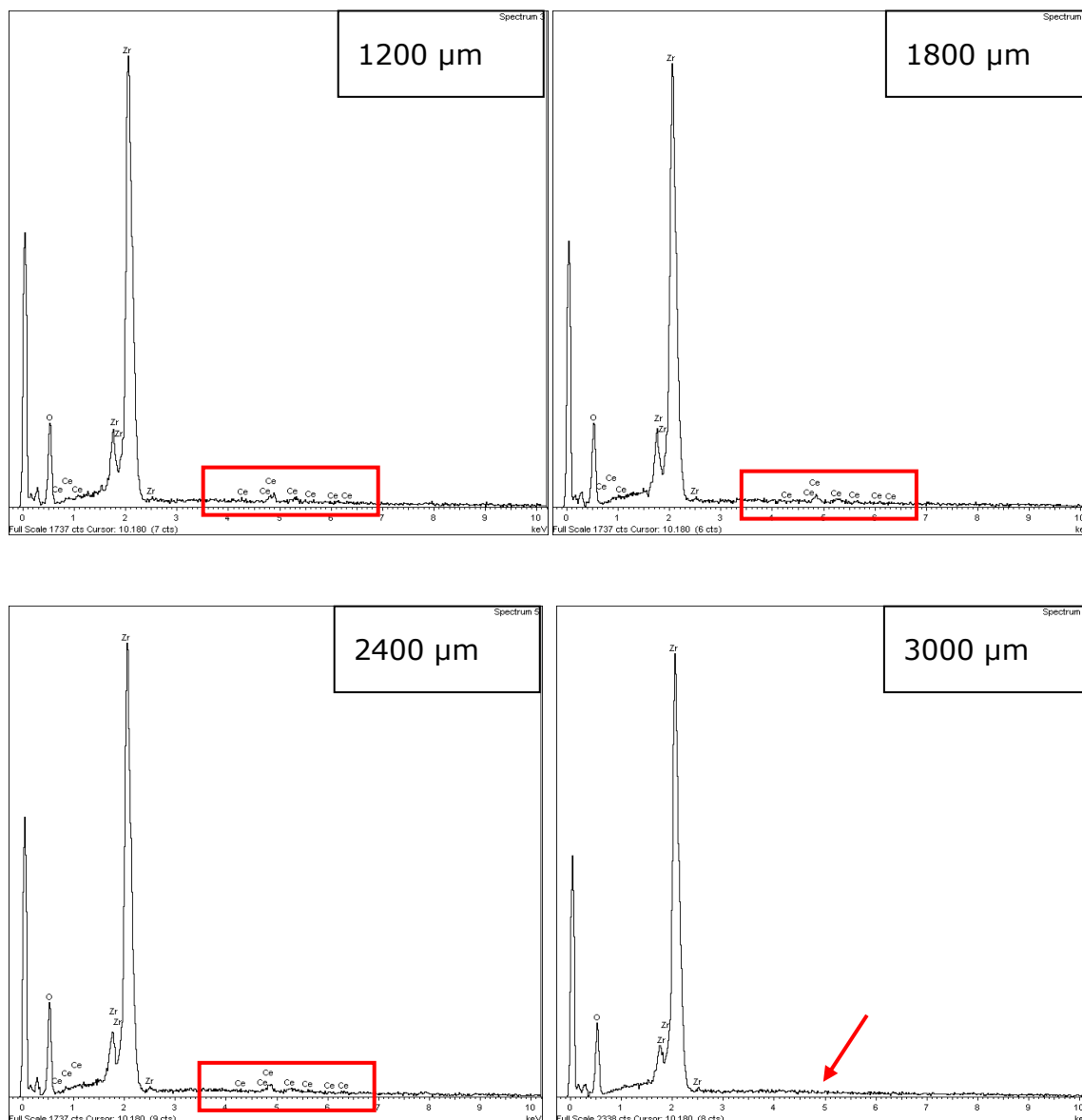


Figura 90. Imatges dels espectres de material present en funció de la profunditat.

En la mostra 3m_trans_ndh, el percentatge de cèria present a la superfície coincideix d'acord amb el percentatge teòric molar amb la qual ha estat fabricada.

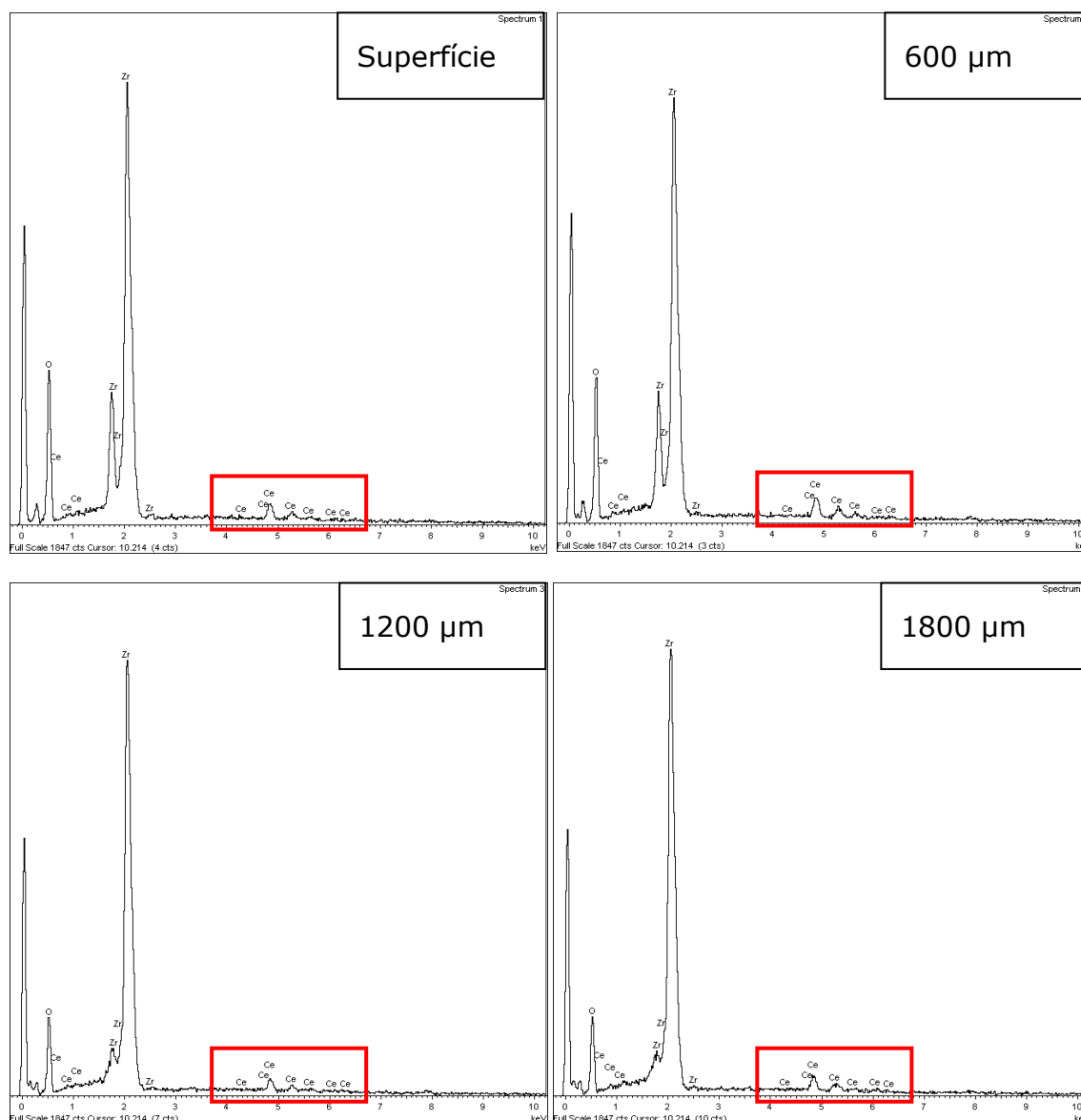
Aquest percentatge es manté constant fins als 2400 μm. A partir d'aquesta profunditat, no es troba cap percentatge de cèria. Això indica que no hi hagut una difusió per part de la cèria cap al material base de zircònia en les intercares de la proveta.

Com es pot observar en el espectre de 3000 μm de la Figura 90, no hi ha pics que indiquen la presència de cèria a 3 mm de profunditat.

- Proveta: 6m_trans_ndh

Taula 7. Percentatges de cèria en funció de la profunditat de la mostra 6m_trans_ndh.

Percentatges de material en la mostra (%)					
	C	O	Zr	Ce	TOTAL
Superfície	11,44	39,95	43,81	4,8	100
600 µm	13,33	37,84	42,47	6,35	100
1200 µm	11,85	29,69	53,95	4,51	100
1800 µm	12,03	28,67	54,09	5,17	100
2400 µm	14,15	28,33	52,54	4,99	100
3000 µm	12,66	29,53	57,81	-	100



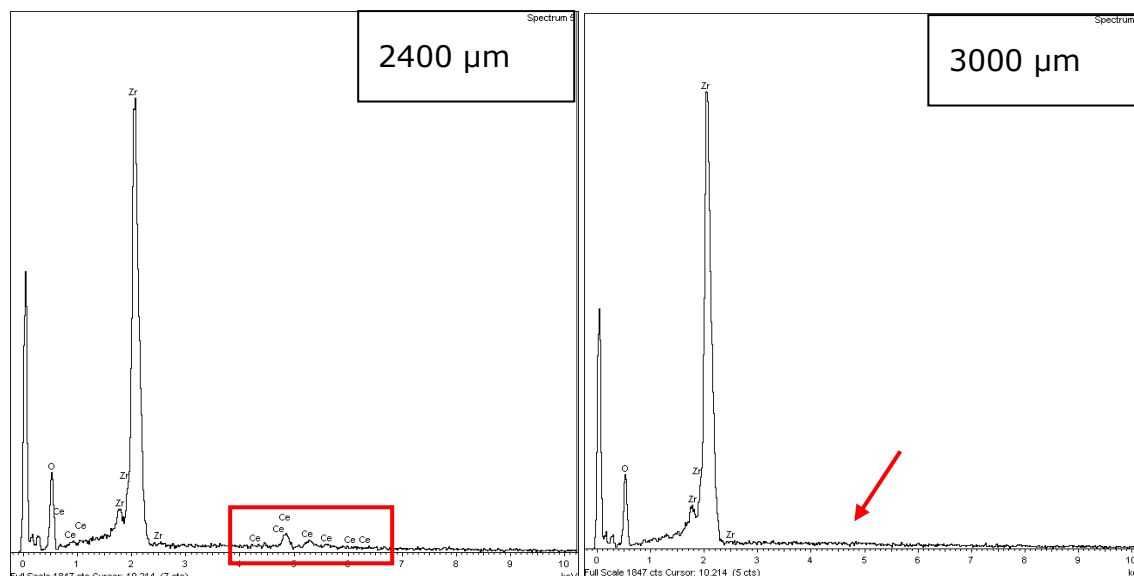


Figura 91. Imatges dels espectres de material present en funció de la profunditat.

En la mostra 6m_trans_ndh el percentatge de cèria present a la superfície coincideix amb el percentatge teòric molar amb la qual ha estat fabricada.

Aquest percentatge també es manté constant fins als 2400 μm. A partir d'aquesta profunditat, no es troba cap percentatge de cèria, com es pot veure a la Figura 91-3000 μm. Aquest resultat es degut a que no hi hagut una difusió per part de la cèria cap al material base de zircònia en les intercares de la mostra.

La falta de pics de cèria en el espectre de la Figura 91-3000 μm, indiquen que a 3 mm de profunditat no s'ha trobat cèria.

- Proveta: 20m_trans_ndh

Taula 8. Percentatges de cèria en funció de la profunditat de la mostra 20m_trans_ndh.

Percentatges de material en la mostra (%)					
	C	O	Zr	Ce	TOTAL
Superfície	12,44	35,26	31,99	20,30	100
600 μm	12,2	34,55	32,51	20,74	100
1200 μm	13,2	34,43	38,28	14,10	100
1800 μm	12,77	34,84	37,15	15,24	100
2400 μm	10,56	34,69	36,6	18,15	100
3000 μm	15,37	29,67	54,96	-	100

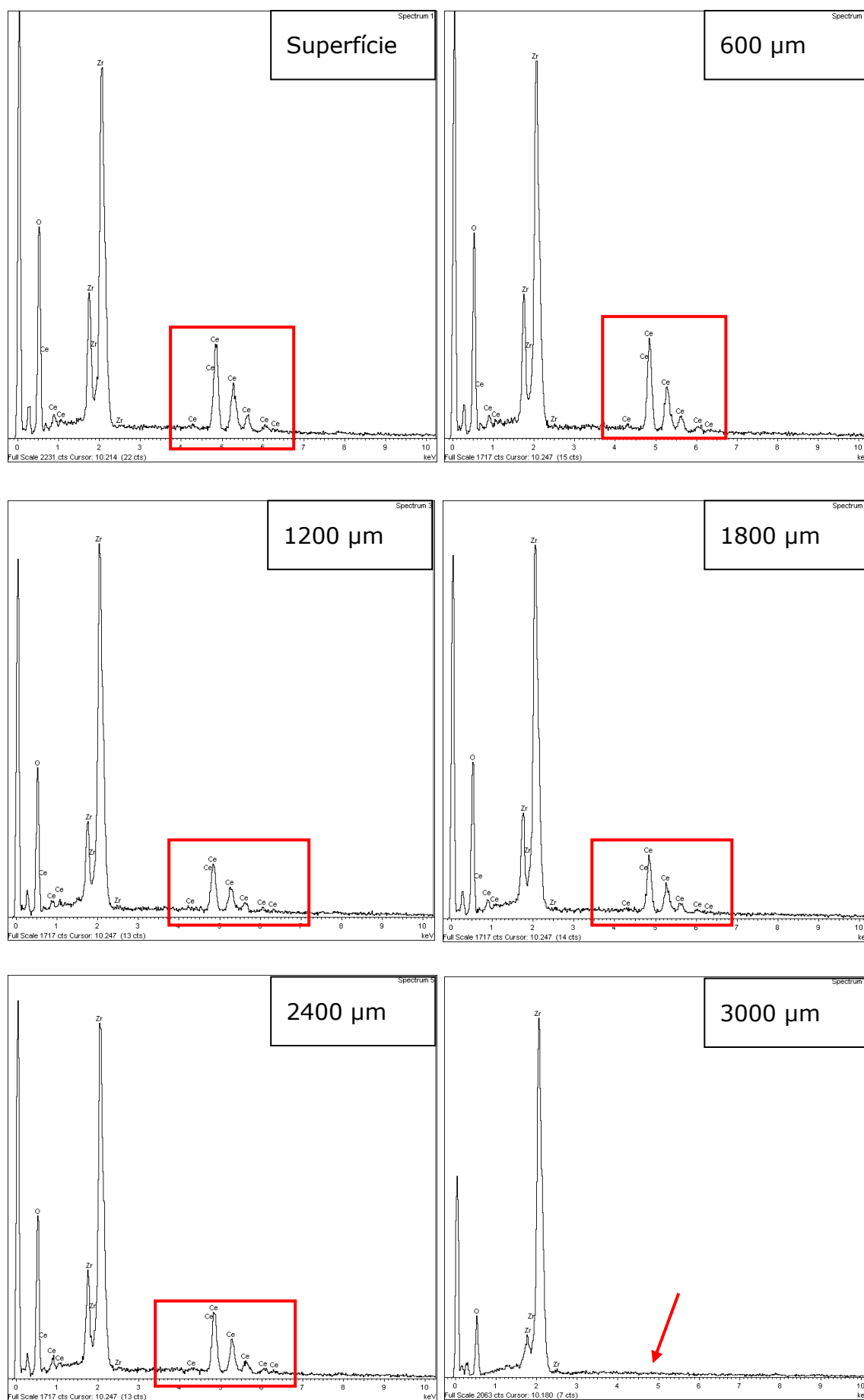


Figura 92. Imatges dels espectres de material present en funció de la profunditat.

El percentatge de cèria a la superfície de la proveta 20m_trans_ndh és similar amb el percentatge teòric molar amb la qual la proveta ha estat fabricada. Com s'observa en les Figures 92-Superfície i 92-600 µm, els pics de cèria són clarament més alts, això es degut a que el contingut de cèria és superior.

Com en les provetes analitzades anteriorment, a una profunditat de 3000 µm el percentatge de cèria és nul. Això també indica que no hi hagut una difusió dels materials en la franja de separació entre ells.

Com a conclusió, s'observa que no apareix una major difusió entre el material base i la composició cèria-zircònia a mesura que el percentatge molar d'òxid de ceri incrementa.

4.3. Propietats dels materials ceràmics fabricats

4.3.1. Duresa

Per obtenir els valors de duresa, s'ha realitzat un assaig de tipus Vickers amb càrregues de 1 i 10 Kg. Posteriorment, les mostres es compararan i s'analitzaran enfront a altres propietats com la densitat i la porositat.

En les Taules 9 i 10, es pot observar les dureses obtingudes per a cada una de les provetes fabricades. D'altra banda, es pot visualitzar d'una manera clara a la gràfica de la Figura 93.

Taula 9. Duresa Vickers de les provetes assajades. La carrega aplicada és de 1 Kg.

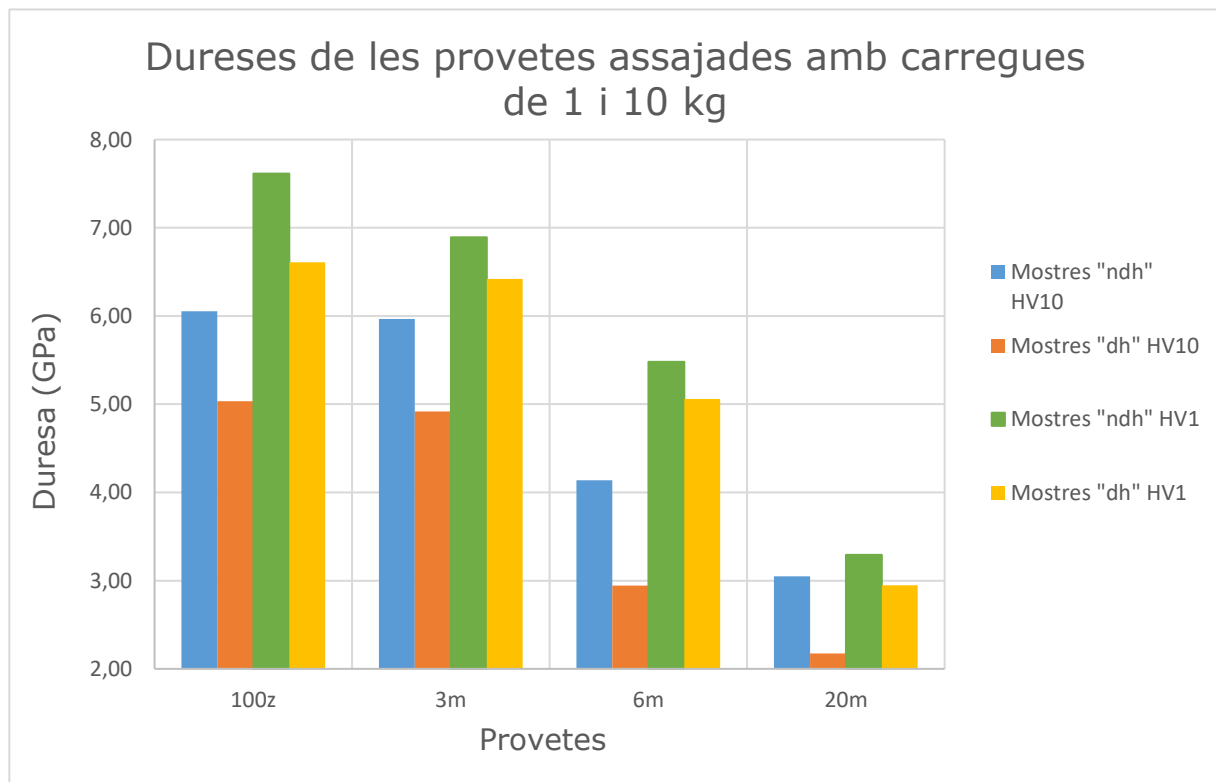
Provetes	HV1	Duresa (GPa)
100z_ndh	776	7,6
3m_ndh	703	6,9
6m_ndh	559	5,5
20m_ndh	336	3,3
100z_dh	680	6,7
3m_dh	655	6,4
6m_dh	516	5,1
20m_dh	301	3

Taula 10. Duresa Vickers de les provetes assajades. La carrega aplicada és de 10 Kg.

Provetes	HV10	Duresa (GPa)
100z_ndh	617	6,1
3m_ndh	608	6
6m_ndh	422	4,1
20m_ndh	311	3
100z_dh	513	5
3m_dh	501	4,9
6m_dh	300	2,9
20m_dh	222	2,2

D'acord als assajos que han estat realitzats, la duresa és major en les provetes on el percentatge de cèria superficial és major. La duresa en provetes caracteritzades amb 100% ZrO_2 es situa al voltant dels 7 GPa, mentre que en provetes amb percentatges entorn al 20% molar de cèria presenten dureses entorn als 3 GPa.

Altre factor important a destacar és la diferència entre les provetes que han sotmeses a un procés de degradació hidrotèrmica i les que no ho han estat. Com es pot observar, aquest procés ha provocat en elles una degradació tant en la superfície com en el seu interior. En conseqüència, les provetes degradades hidrotèrmicament presenten dureses inferiors a les que no ho estan.

**Figura 93.** Gràfica comparativa de les dureses HV1 i HV10 de les provetes fabricades.

A continuació es presenten una sèrie d'imatges de les petjades on s'ha pogut avaluar la duresa de les provetes.

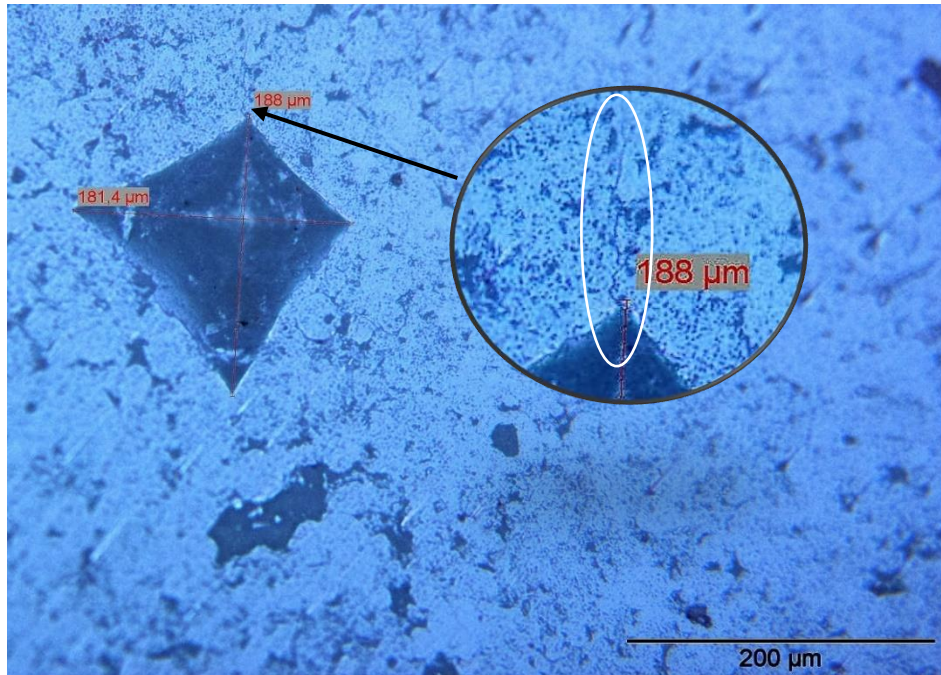


Figura 94. Petjada de la proveta 100z_ndh mitjançant un assaig de duresa Vickers amb una càrrega aplicada de 10 Kg.

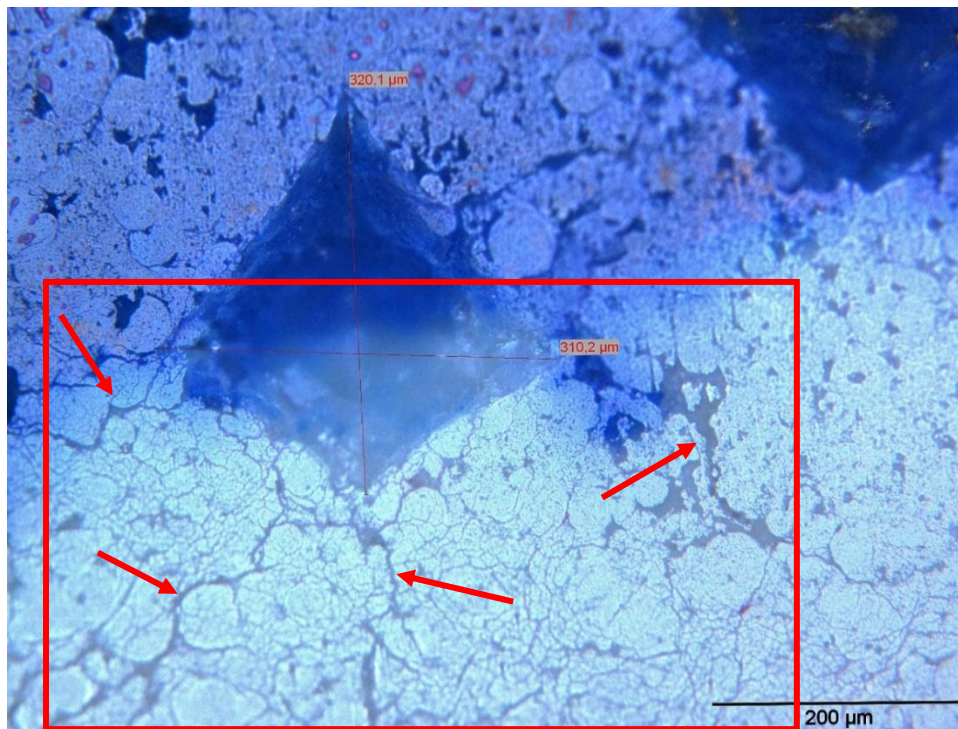


Figura 95. Petjada de la proveta 100z_dh mitjançant un assaig de duresa Vickers amb una càrrega aplicada de 10 Kg.

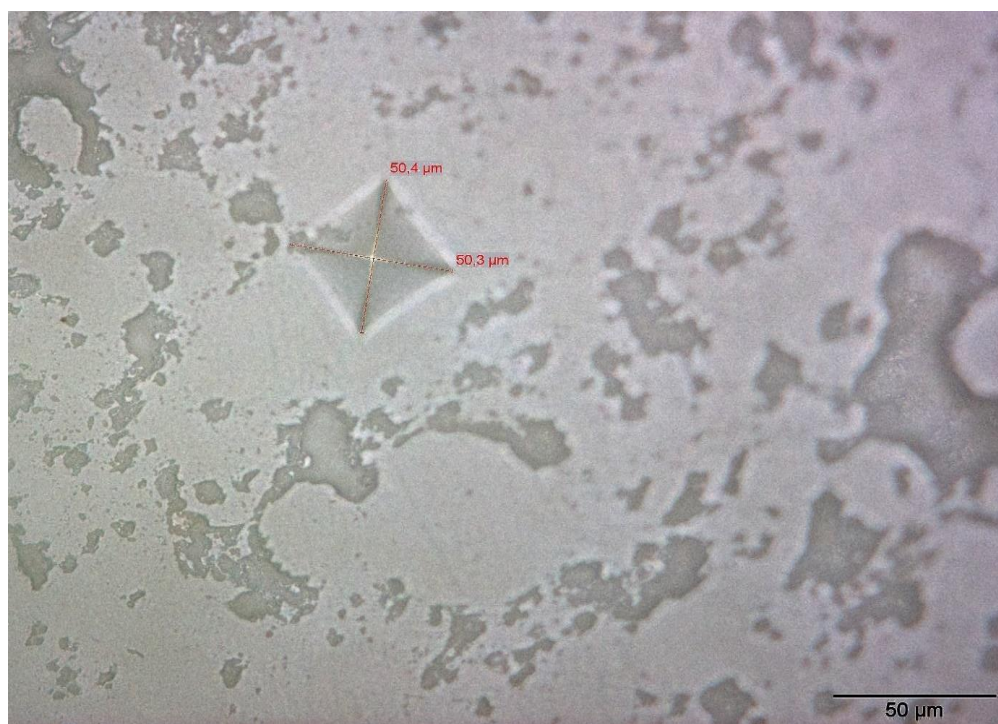


Figura 96. Petjada de la proveta 3m_dh mitjançant un assaig de duresa Vickers amb una càrrega aplicada de 1 Kg.

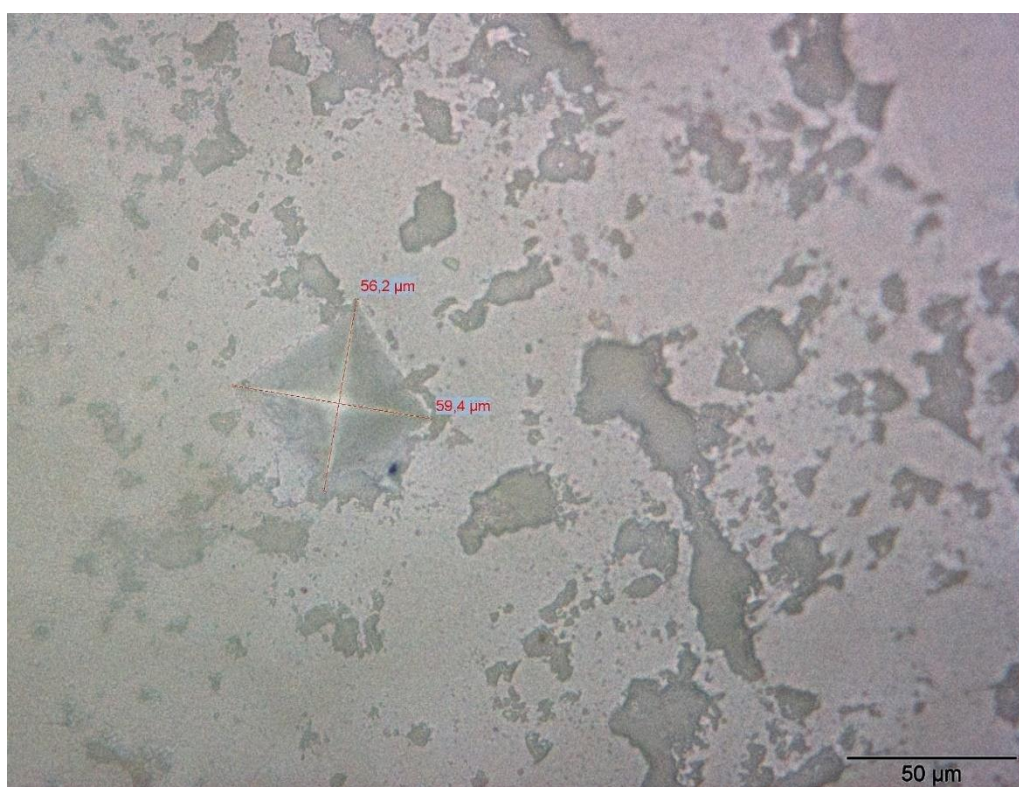


Figura 97. Petjada de la proveta 3m_dh mitjançant un assaig de duresa Vickers amb una càrrega aplicada de 1 Kg.

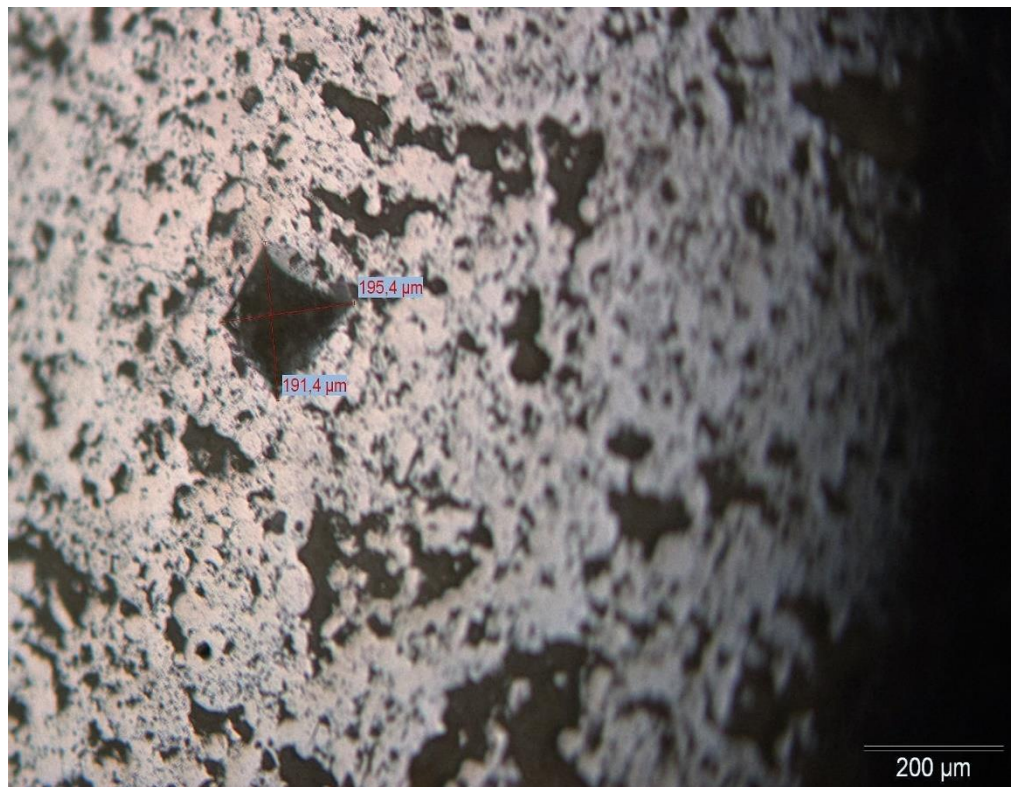


Figura 98. *Petjada de la proveta 6m_ndh mitjançant un assaig de duresa Vickers amb una càrrega aplicada de 10 Kg.*

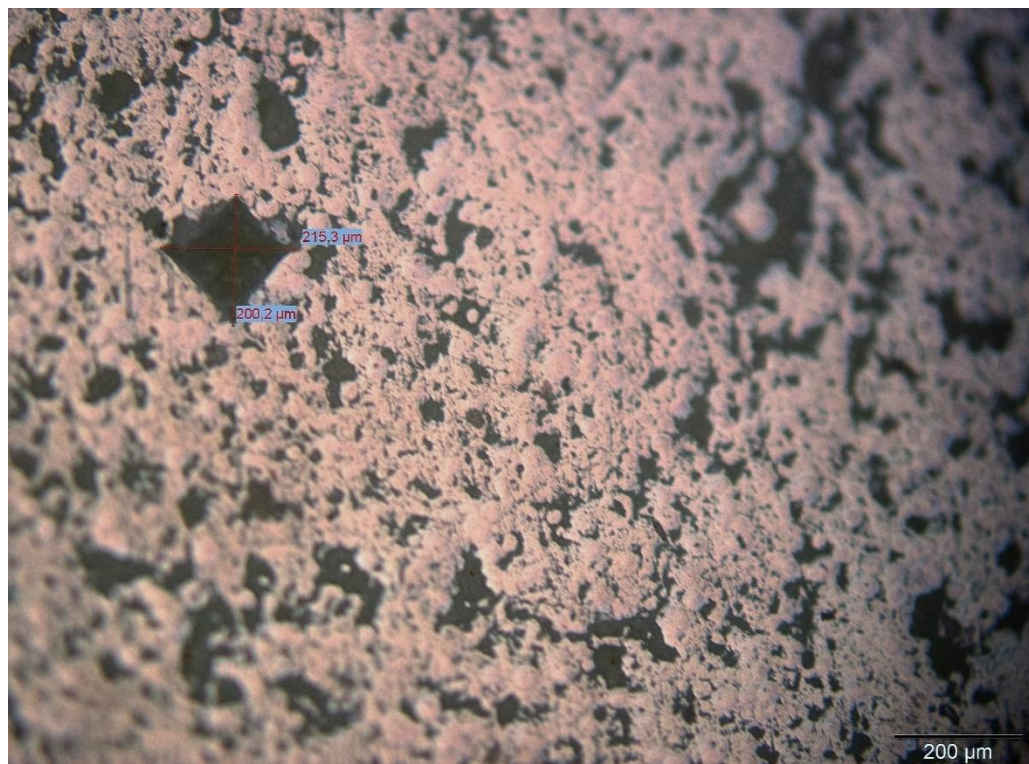


Figura 99. *Petjada de la proveta 6m_dh mitjançant un assaig de duresa Vickers amb una càrrega aplicada de 10 Kg.*



Figura 100. Petjada de la proveta 20m_dh mitjançant un assaig de duresa Vickers amb una càrrega aplicada de 1 Kg.

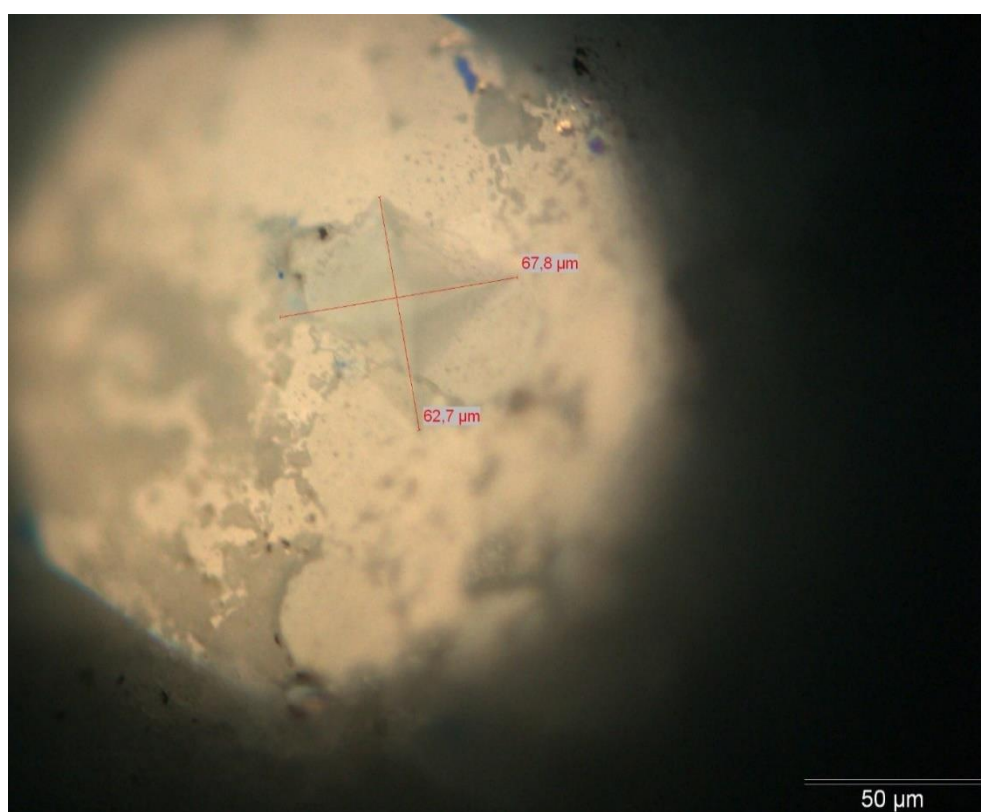


Figura 101. Petjada de la proveta 20m_ndh mitjançant un assaig de duresa Vickers amb una càrrega aplicada de 1 Kg.

La gràfica de la Figura 102, compara la porositat superficial i la densitat de les provetes amb la duresa. Com es pot contemplar, a majors porositats superficials la duresa és menor. Les densitats i dureses són proporcionals. A menors densitats, la duresa és menor.

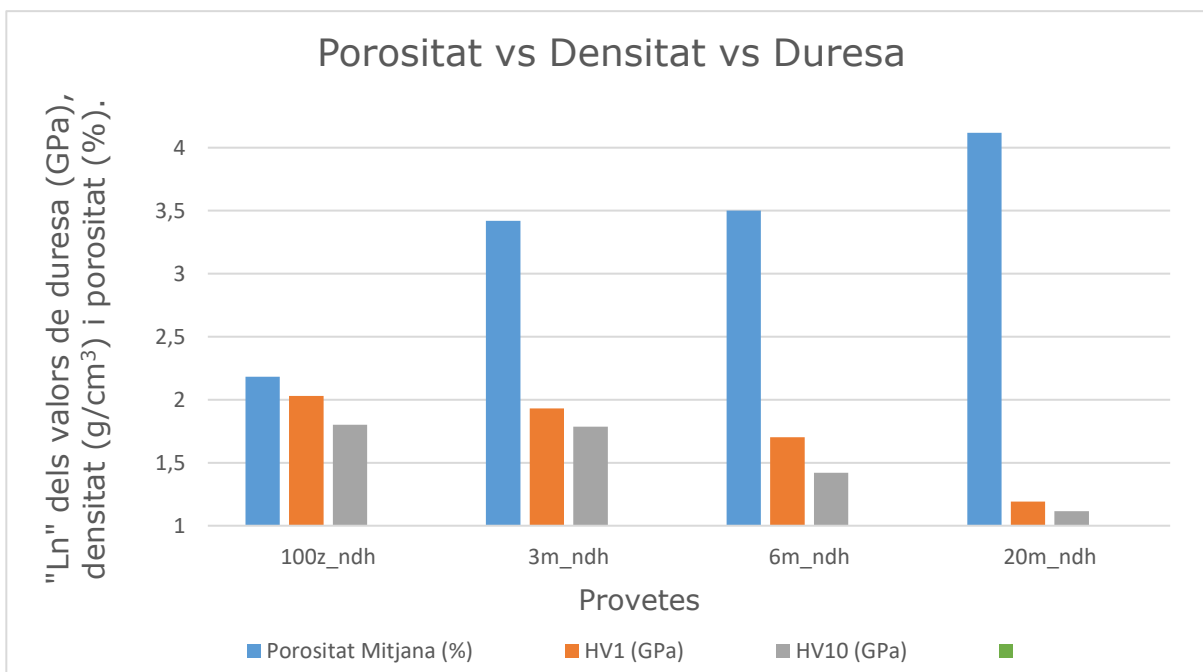


Figura 102. Gràfica logarítmica comparativa entre la duresa, la densitat i la porositat.

A partir de valors al voltant del 3-4% de percentatge molar de cèria, les dureses de les mostres elaborades disminueixen progressivament. Percentatges inferiors al 3% molar, afavoreixen les propietats mecàniques que presenten.

En les provetes AS i S1450 de la Figura 103, els valors de duresa es situen entorn als 13 GPa. La diferència entre les provetes que han estat elaborades i les de la Figura 103, radica en el mètode fabricació. Amb impressió 3D s'han assolit dureses de 7,6 GPa. Mentre que per compactació isostàtica en fred, dureses de 13 GPa. En els dos casos, les mostres han estat compostes per 100% ZrO₂.

Condition	Sinter. temp. (°C)	Grain size (μm)	HV10 (GPa)	CeO ₂ (mol.%)	V _m (%)	K _{IC} (MPa√m)	σ _{B3B} (MPa)
AS	1450	0.32 ± 0.03	13.0 ± 0.1	0	42 ± 24	4.9 ± 0.1	1616 ± 74
		a	a			a	a
S1450	1450	0.34 ± 0.05	13.1 ± 0.2	2.6	0 ± 2	4.5 ± 0.1	1587 ± 148
		a	a			b	a, b
S1550	1550	0.64 ± 0.14	12.7 ± 0.2	2.4	34 ± 15	4.9 ± 0.2	1360 ± 218
		b	b			a	b, c
S1600	1600	0.78 ± 0.18	12.4 ± 0.1	2.2	40 ± 15	5.0 ± 0.1	1320 ± 112
		b	c			a	c

Figura 103. Propietats de les provetes que han estat fabricades en el article "Enhanced reliability of yttria-stabilized zirconia for dental Applications". [20]

4.3.2. Scratch

El *Scratch Test* s'ha utilitzat per a obtenir informació de les càrregues crítiques que poden suportar les provetes. El mètode utilitzat ha sigut progressiu, és a dir, la carrega aplicada inicial ha sigut des de els 0 N fins a una carrega final de 30 N, amb un augment de carrega aproximat de 15 N/min. La distància recorreguda ha estat en 3 mm al llarg de la superfície de la proveta. A continuació, s'observen una sèrie de imatges les quals han permès el anàlisi del dany produït en les mostres.

- Proвета: 100z_ndh

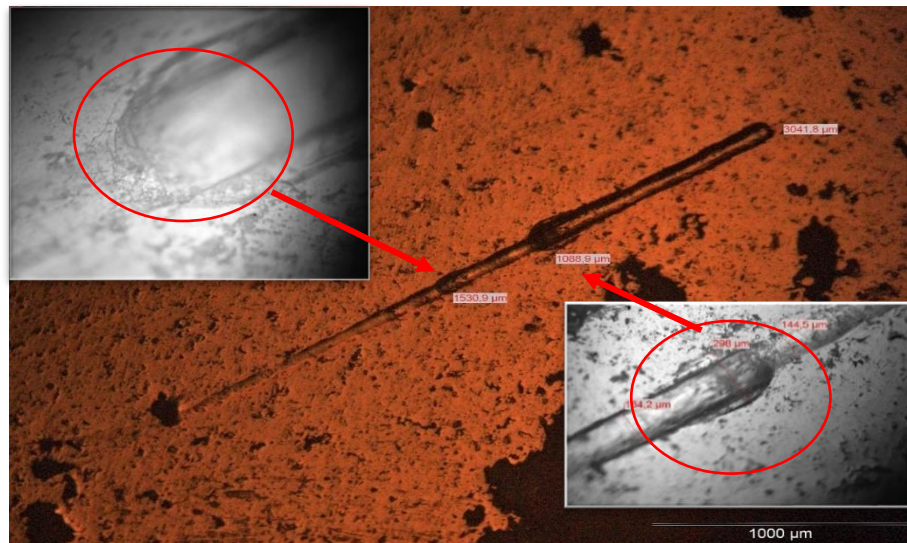


Figura 104. "Scratch Test" de la proveta 100z_ndh, amb detalls dels defectes produïts.

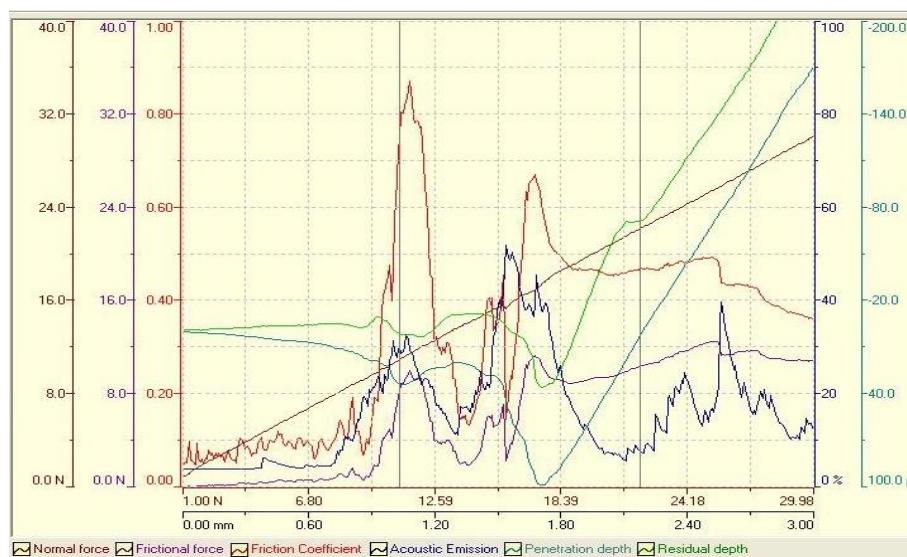


Figura 105. Corbes dels resultats del "Scratch Test" de la proveta 100z_ndh.

Com es pot visualitzar en la Figura 104, el assaig de ratllat ha produït diversos defectes en la superfície del material. Apareixen esquerdes en forma d'arc en els punts on es troben els dos orificis més pronunciats.

El primer defecte es troba a una longitud aproximada de 1,5 mm. La força instantània aplicada en eixe instant és d'uns 11 N, la força de fricció de uns 10 N i el coeficient de fricció es situa entorn al 0,85.

Altre defecte important que es pot observar es situa a una distància de 2 mm des de l'origen. En aquest punt, es situa la longitud crítica (Lc), on la força instantània aplicada es d'uns 18 N, la força de fricció és d'uns 12 N, el coeficient de fricció és de 0,70 i la profunditat de la petjada és de unes 100 μm .

- Proveta: 100z_dh

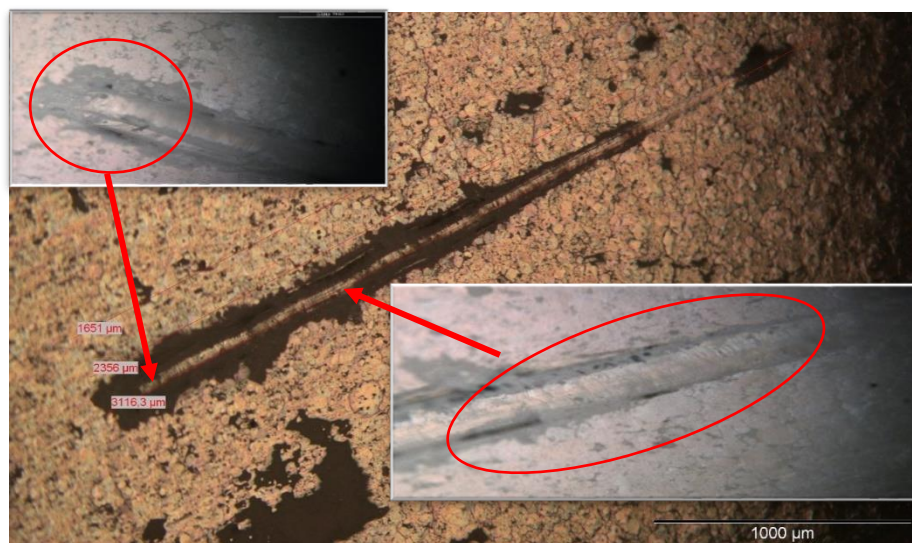


Figura 106. "Scratch Test" de la proveta 100z_dh, amb detalls dels defectes produïts.

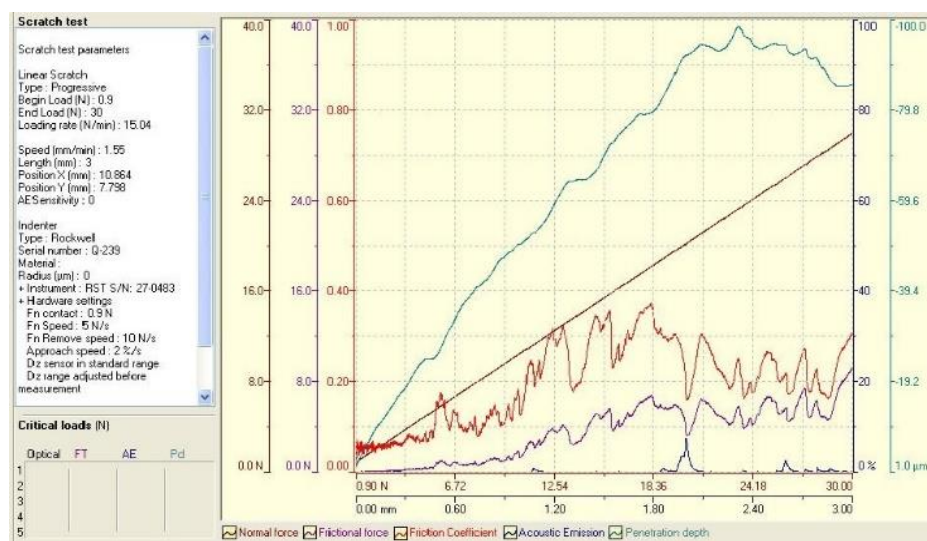


Figura 107. Corbes dels resultats del "Scratch Test" de la proveta 100z_dh.

En la Figura 106, el assaig de ratllat ha produït defectes en la superfície. Apareix una espal·lació bruta del material a més de les esquerdes amb forma d'arc al llarg de la petjada.

El primer defecte es troba a una longitud aproximada de 1 mm. La força instantània aplicada en eixe instant és d'uns 22 N, la força de fricció és d'uns 9 N i el coeficient de fricció es situa entorn al 0,30.

Altre defecte important que es pot visualitzar es localitza a una distància de 2,35 mm. En aquest punt situem la longitud crítica (Lc), on la força instantània aplicada es d'uns 9 N, la força de fricció és d'uns 11 N, el coeficient de fricció és de 0,30 i la profunditat de la petjada és de uns 100 µm.

Com es pot visualitzar en el detalls de la Figura 106, ha aparegut un desprendiment de material en la superfície a un distància 1,20 mm.

○ Proveta: 3m_ndh

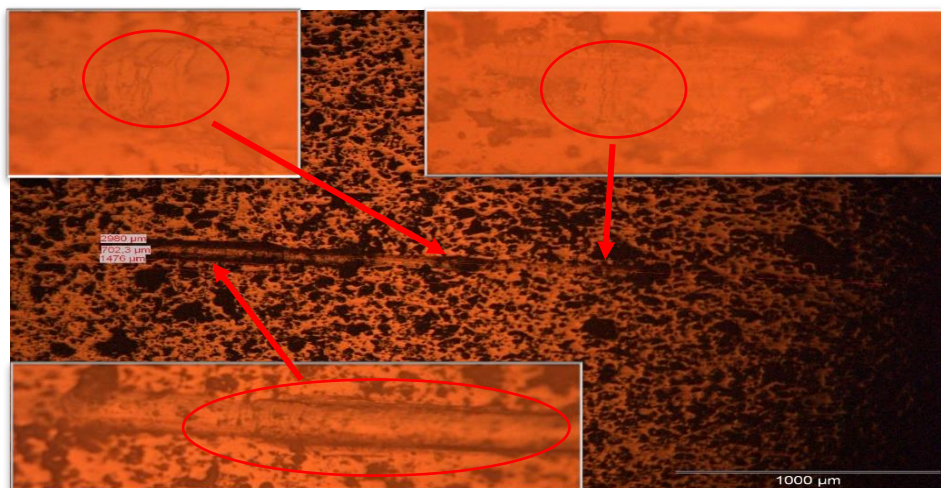


Figura 108. "Scratch Test" de la proveta 3m_ndh, amb detalls dels defectes produïts.

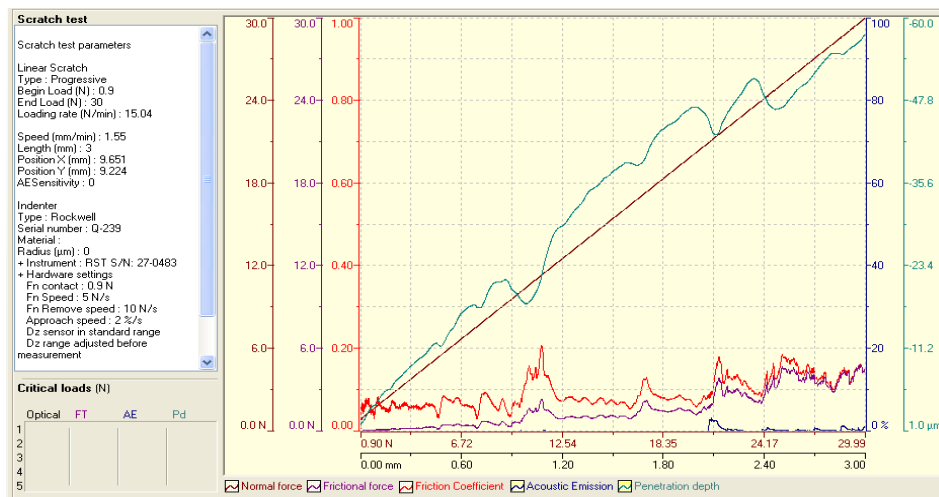


Figura 109. Corbes dels resultats del "Scratch Test" de la proveta 3m_ndh.

En la proveta 3m_ndh, com es pot veure en les imatges detallades de la Figura 108, apareixen esquerdes amb forma d'arc i amb forma de conformació.

El primer defecte es troba a una distància de 0,65 mm des de l'inici. La força instantània aplicada és de 7,5 N, la força de fricció és de 2 N i el coeficient de fricció de 0,10.

S'observa altre defecte a una distància de 1,80 mm, on es pot veure que hi han fissures en forma d'arc. La força instantània aplicada és de 19 N aproximadament, la força de fricció és de 3 N i el coeficient de fricció és de 0,20.

El defecte més destacat és la aparició d'un despreniment de material a la vora de la petjada. Aquest defecte és on es situarà la longitud crítica (Lc), la qual és de 2,40 mm. La força instantània aplicada és de 24N, la força de fricció és de 5 N i el coeficient de fricció de 0,18.

- Proveta: 3m_dh

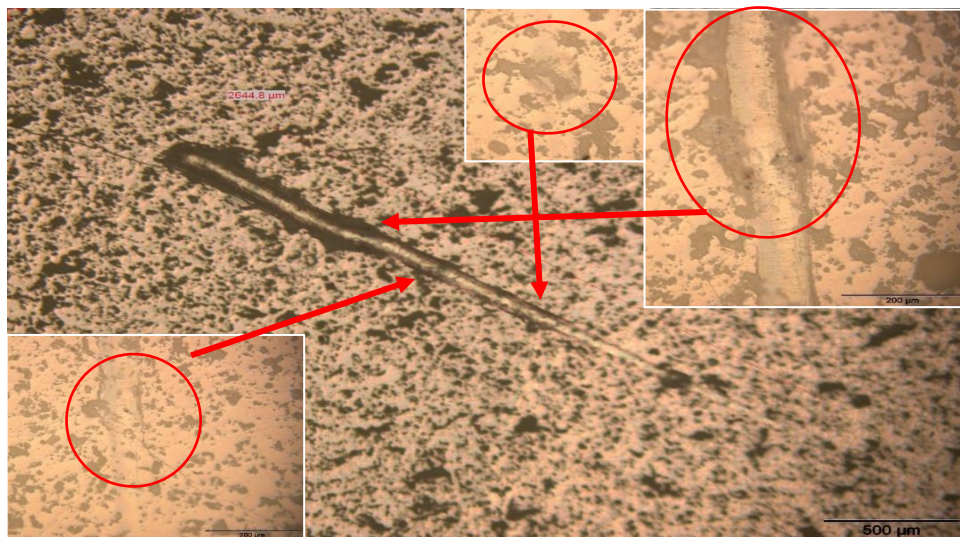


Figura 110. "Scratch Test" de la proveta 3m_dh, amb detalls dels defectes produïts.

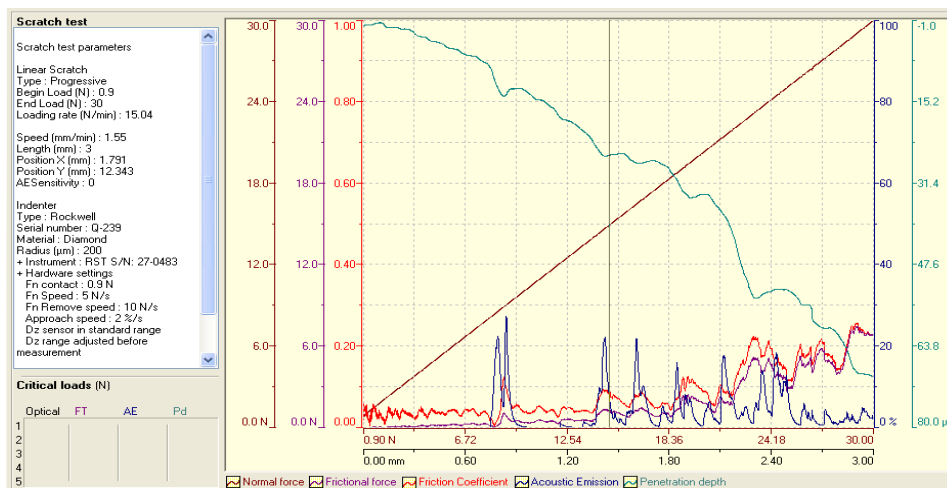


Figura 111. Corbes dels resultats del "Scratch Test" de la proveta 3m_dh.

La Figura 110 presenta diversos defectes en la superfície, com esquerdes de conformació i despreniment del material. Aquestes esquerdes es situen en la petjada a la altura de uns 0,80 i 1,85 mm des del inici.

En el primer defecte la força instantània aplicada és d'uns 2 N i en el segon defecte, d'uns 3 N. La força de fricció és de uns 6 N en el primer cas, i d'uns 22 N en el segon. Els coeficients de fricció es situen entorn al 0,10 i 0,25 respectivament.

Altres defectes a remarcar, es pot visualitzar a una distància de 2,40 mm. En aquest punt es situa la longitud crítica (Lc), on la força instantània aplicada es d'uns 24 N, la força de fricció és d'uns 6 N, el coeficient de fricció és de 0,25 i la profunditat de la petjada és de uns 54 μm .

- Proveta: 6m_ndh

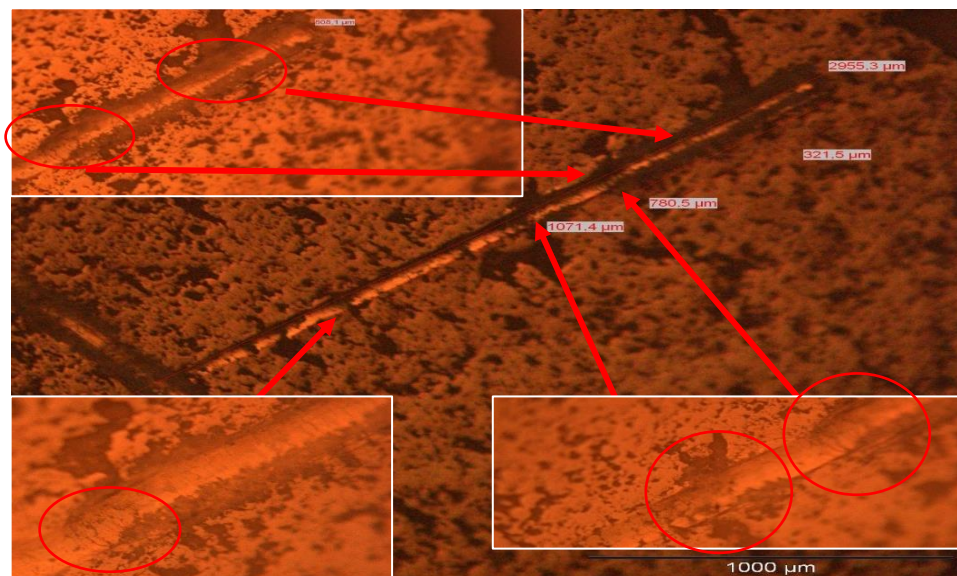


Figura 112. "Scratch Test" de la proveta 6m_ndh, amb detalls dels defectes produïts.

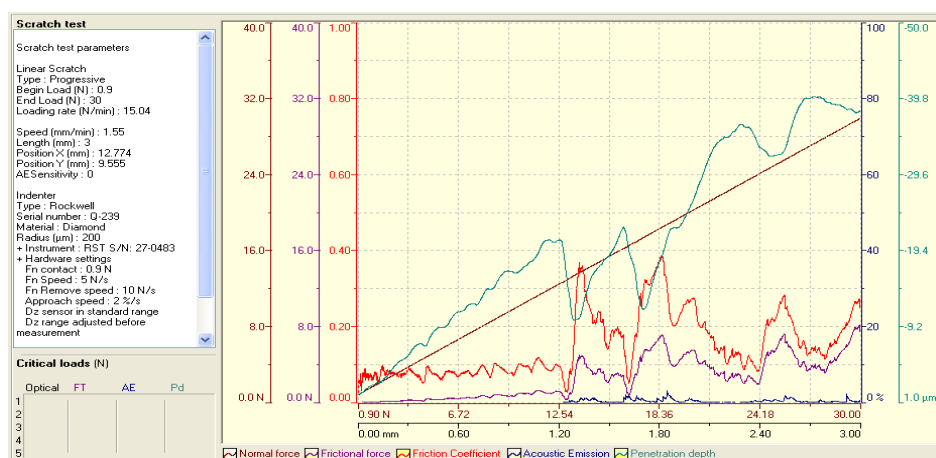


Figura 113. Corbes dels resultats del "Scratch Test" de la proveta 6m_ndh.

En la Figura 112, apareix una espal·lació bruta del material en la superfície, i a més a més esquerdes amb forma d'arc.

El primer defecte es troba a una longitud de 1,20 mm. La força instantània aplicada és d'uns 12 N, la força de fricció és d'uns 2 N i el coeficient de fricció es situa entorn al 0,10.

Altre defecte important que es pot visualitzar es localitza a una distància de 1,80 mm. Els valors de força instantània, força de fricció i coeficient de fricció són 16N, 8 N i 0,20 respectivament. La longitud crítica (Lc) s'ubica a una distància de 2,30 mm, on es pot veure un desprendiment de material, a més de la aparició d'esquerdes. La força instantània aplicada és d'uns 25 N, la força de fricció d'uns 8 N, el coeficient de fricció és de 0,30 i la profunditat de la petjada és d'uns 40 μm .

- Proveta: 6m_dh

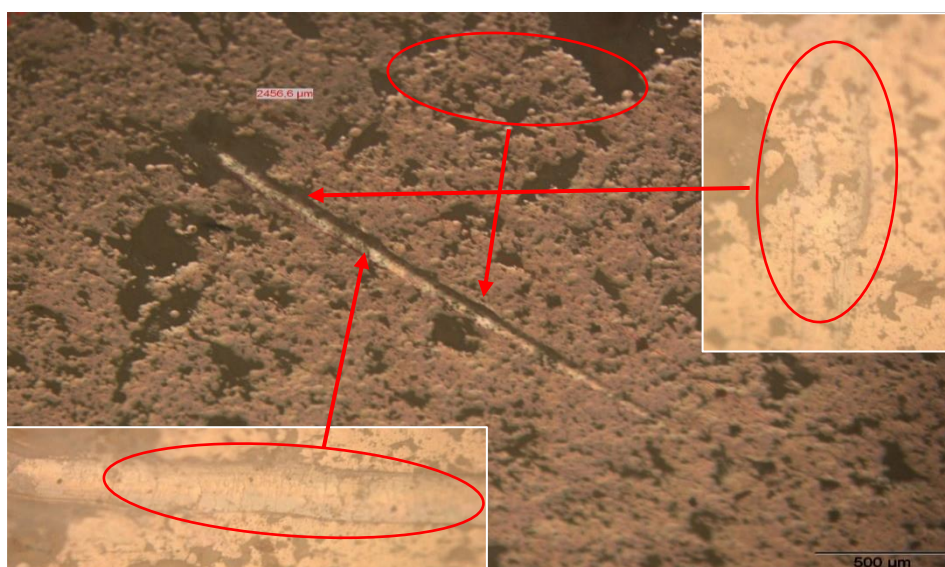


Figura 114. "Scratch Test" de la proveta 6m_dh, amb detalls dels defectes produïts.

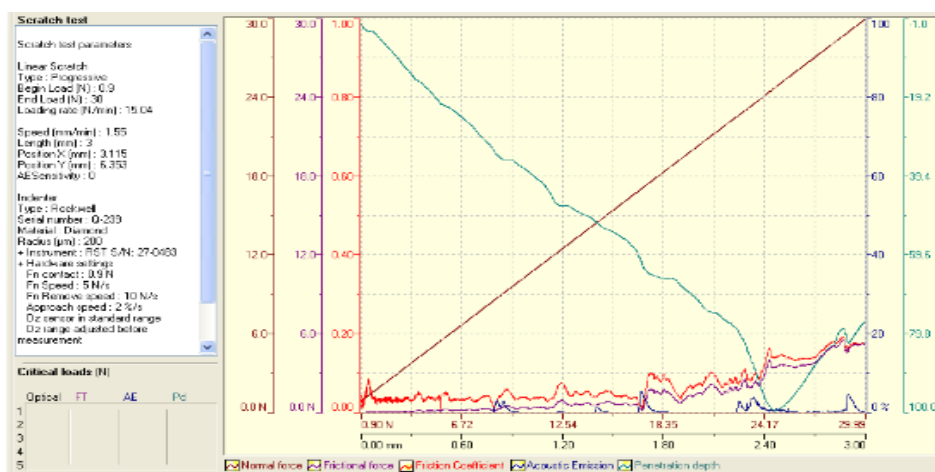


Figura 115. Corbes dels resultats del "Scratch Test" de la proveta 6m_dh.

En la petjada de la proveta 6m_dh de la Figura 114, el *scratch test* ha provocat diversos danys en la superfície del material. Com es pot percebre en les imatges detallades, apareixen esquerdes amb forma d'arc, amb forma de conformació i algunes esquerdes de *Chevron*. No hi ha defectes clarament nocius al inici, però sí al final del test.

El primer defecte es troba a una distància de 1,80 mm des de l'inici. La força instantània aplicada és de 18 N, la força de fricció és de 3 N i el coeficient de fricció de 0,10.

Altre defecte apareix a una distància de 2,40 mm, que és on es situa la longitud crítica (Lc). La força instantània aplicada en aquest punt és de 24 N aproximadament, la força de fricció és de 4 N i el coeficient de fricció és de 0,20.

Altre defecte és la aparició d'un despeniment de material al final de la petjada. Aquest defecte es situa als 3 mm, on la força instantània aplicada és de 30N, la força de fricció és de 6 N i el coeficient de fricció de 0,20.

○ Proveta: 20m_ndh

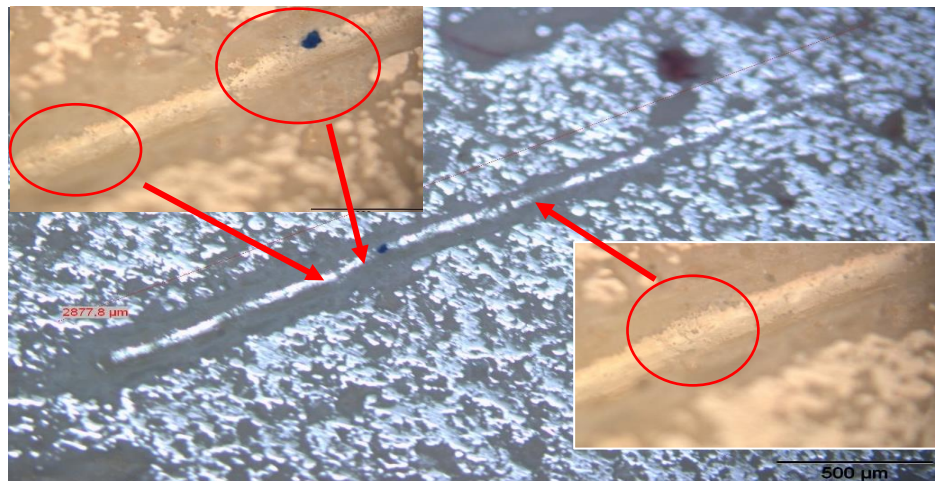


Figura 116. "Scratch Test" de la proveta 20m_ndh, amb detalls dels defectes produïts.

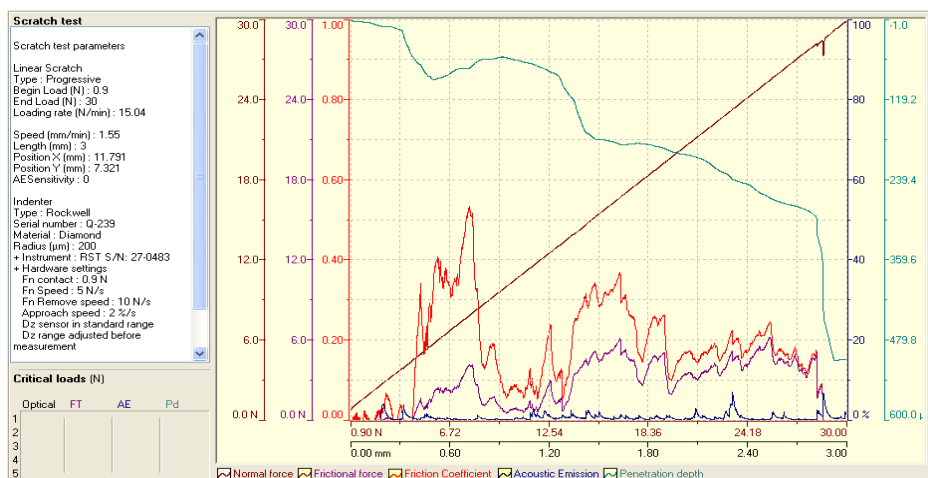


Figura 117. Corbes dels resultats del "Scratch Test" de la proveta 20m_ndh.

En la Figura 116, s'observa que el dany provocat en la petjada és completament un despreniment de material.

La longitud crítica (Lc) es situa sobre els 0,4 mm des de el inici del assaig. La força instantània aplicada és de 7 N, la força de fricció és de 4 N i el coeficient de fricció és de 0,40. Aquest despreniment es degut a la porositat del material i a la baixa duresa d'aquest enfront a les provetes amb percentatges 100% ZrO₂ i 3% molar de cèria.

- Proвета: 20m_dh

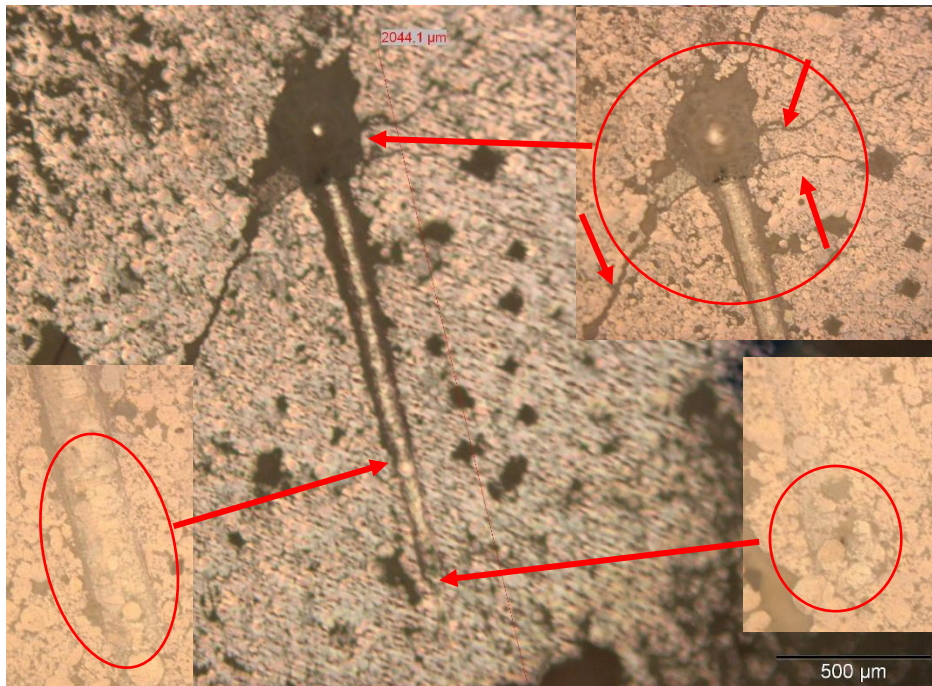


Figura 118. "Scratch Test" de la proveta 20m_dh, amb detalls dels defectes produïts.

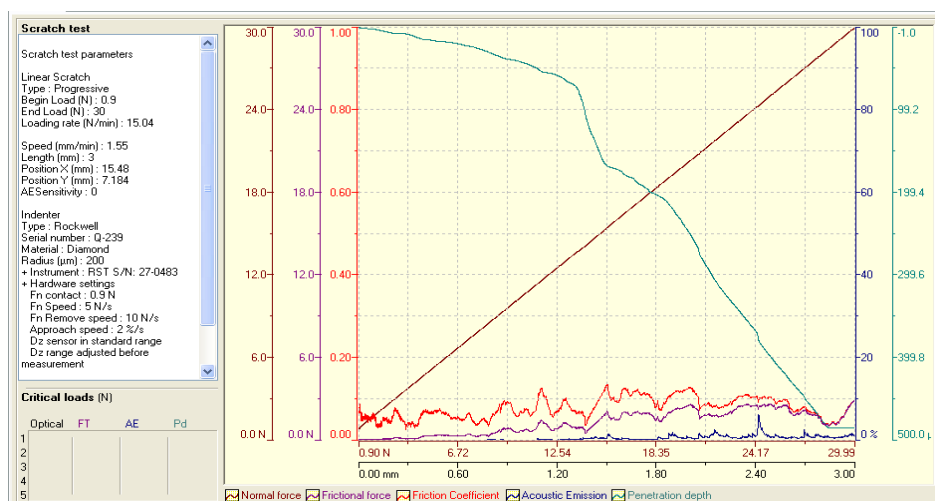


Figura 119. Corbes dels resultats del "Scratch Test" de la proveta 20m_dh.

La proveta que ha estat degradada hidrotèrmicament i que presenta un major percentatge molar de cèria, ha sigut la més perjudicada.

A una distància de 0,60 mm apareixen esquerdes en forma d'arc on la força aplicada es de 7N. La força de fricció i el seu coeficient són quasi nuls degut a que la proveta no presenta oposició a ser deformat.

Més enllà, a una distància de 1,40 mm s'observa un despreniment de material a la vora de la petjada, és aquí on es situa la longitud crítica (Lc). La força instantània aplicada és de 15 N aproximadament, la força de fricció és de 3 N i el coeficient de fricció és de 0,10.

Un dels danys més significatius es troba al final de la petjada, on la força aplicada és d'uns 30 N. En aquest punt, la profunditat de la petjada és d'uns 500 µm, 5 vegades més profunda que les altres provetes.

Com a conclusió, les provetes que contenen major percentatges molars de cèria, han patit un dany major que les fabricades amb percentatges menors.

CAPÍTOL 5:

CONCLUSIONS

La impressió 3D ens ha permès canviar completament la manera de fabricar qualsevol objecte o material. En aquest cas, aquesta tecnologia ha permès fabricar un objecte compost al mateix temps per dos materials diferents.

Les mostres fabricades estan formades per dos materials. En el seu interior, el material té unes propietats completament diferents al material que actua com un evolvent exterior. En aquest treball s'han creat uns cubs amb el fi de poder dissenyar unes mostres les quals puguin ser avaluades. La part interior del cub s'ha fabricat amb zircònia 3Y-TZP i el evolvent exterior s'ha elaborat amb diferents composicions cèria-zircònia.

El fi d'aquest treball de grau, és analitzar si la impressió 3D és capaç de ser equiparada amb el mètode de compressió isostàtica en fred (CIP) mitjançant el ús de assaigs mecànics i microestructurals, apart d'haver sotmès les mostres a un procés de degradació hidrotèrmica. A partir dels experiments realitzats, es conclou:

- Mitjançant impressió 3D és possible poder fabricar materials ceràmics amb composició química en la superfície diferent de l'interior.
- Les mostres que han estat sotmeses a un procés d'assecat de 5 dies, presenten un bon comportament durant el procés de sinterització. Temps inferiors d'assecat no permeten obtenir mostres compactes.
- Les densitats que s'obtenen de les mostres obtingudes per impressió 3D arriben a ser del 85% aproximadament, si es compara amb mostres fabricades per altres mètodes com el de compactació isostàtica.

- Tenint en compte totes les condicions estudiades, s'ha conclòs que amb majors percentatges de cèria en la superfície, la porositat es major i la densitat és menor.
- La mida de gra de les mostres fabricades per impressió 3D és similar a la de altres tècniques ja utilitzades, on aquesta mida augmenta de forma similar amb el percentatge molar de cèria en la superfície.
- Per impressió 3D, les provetes que més resisteixen a la degradació hidrotèrmica han estat les de 100% zircònia 3Y-TZP i les que contenen un percentatge 3% molar de cèria en la superfície.
- Les mostres amb majors percentatges de cèria presenten una menor oposició a ser ratllats.

CAPÍTOL 6:

TREBALLS FUTURS

Un dels problemes d'aquesta tecnologia són les limitacions que actualment presenta. Per això, per tal de millor el procés d'impressió 3D mitjançant dos extrusors cal:

- Redisseny de la impressora 3D, augmentant la capacitat de les xeringues per poder extruir més material.
- Reddiseny dels cargols i transmissió per poder extruir tota la capacitat volumètrica d'aquestes noves xeringues, aconseguint així no parar el procés i crear un cub sense dividir-lo en dues parts.
- Disseny d'una màquina e impressora conjunta capaç de preparar el material i després poder imprimir-lo només intervenint en la preparació del compost.
- Creació d'una nova tècnica d'impressió 3D a partir d'un sistema de pressió controlada on el material es pugui reomplir amb nou material sense parar el procés de fabricació.

CAPÍTOL 7:

IMPACTE

MEDIOAMBIENTAL

L'impacte d'aquest projecte sobre el medi ambient és quasi nul. Els processos realitzats per a la elaboració de les mostres han sigut nets sense utilitzar cap residu tòxic. Encara que no s'hagin generat aquest tipus de residus, si que s'han generat altres residus com plàstics, provetes mal impreses, consum excessiu d'aigua, paper, etc.

Altres residus generats provenen del procés de polit, en el qual s'han generat residus provinents de les mostres de zircònia i partícules provinents de les dispersions utilitzades per als panys de polir.

Altre impacte ambiental i el més destacat ha sigut el consum d'energia degut a l'ús dels diferents aparells emprats en la realització d'aquest projecte. El que més energia ha consumit ha sigut el forn, el qual necessita una gran quantitat d'energia per poder arribar als 1450°C en 8 hores i mantenir aquesta temperatura durant 1 hora. Altres aparells com la serra de disc de diamant, la polidora e inclòs els aparells de microscòpia han gastat en total una gran quantitat de recursos energètics, els quals provenen majoritàriament de combustibles que emeten CO₂ a l'atmosfera.

CAPÍTOL 8:

BIBLIOGRAFIA

- [1] Garvie R.C., Hannink R.H., Pascoe R.T. "Ceramic steel?". Nature 258, 703-704, 1975.
- [2] Piconi C., Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials 20, 1 25, 1999.
- [3] Seyed A. A, S. Karthigeyan, M. Deivanai, R.Mani. Zirconia: Properties and application – a review. Pakistan Oral & Dental Journal Vol 34, No. 1 (March 2014).
- [4] Puaud Margerie. "Tribological Behaviour of Surface nitrided zirconia". Proyecto fin de carrera. 2009-02.
- [5] M. Melchionna, P. Fornasiero, The role of ceria-based nanostructured materials in energy applications. Materials today, Volume 17, Issue 7, September 2014, Pages 349–357.
- [6] S. Saridag, O. Tak, G. Alniacik. Basic properties and types of zirconia: An overview. World J Stomatol 2013 August 20; 2(3): 40-47, ISSN 2218-6263.
- [7] F. García Marro, A. Mestra, M. Anglada. Daño por contacto hertziano en un naocompuesto Ce-TZP/Al₂O₃. 2011.
- [8] Muñoz Tabares. J.A. An overview of zirconia ceramics. (pp.1-18)
- [9] Ramesh T.R., Gangaiah M., Harish P.V., Krishnakumar U., Nandakishore B. Zirconia Ceramics as a Dental Biomaterial – An Overview. Trends Biomater. Artif. Organs, 26(3), 154-160 (2012).
- [10] R. A. Miller. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions. Journal of Thermal Spray Technology. March 1997, 6:35
- [11] Shukla S., Seal S. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia. International materials reviews 50, 45-64, 2005.
- [12] Joly, Amaury. Desarrollo y caracterización de circonita dopada con itria y ceria. Proyecto fin de carrera. 2015-02.

- [13] Munos Tabares, J. A. (2010). Cambios microestructurales en 3Y-TZP desbastada y su influencia en la degradacion hidrotermica.
- [14] Chevalier J, Gremillard L, Virkar AV, Clarke DR. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends. *J Am Ceram Soc* 2009; 92: 1901–1920.
- [15] Heuer, A. H., ed. *Science and Technology of Zirconia*. American Ceramic Society, 1981.
- [16] "Zirconium," *Machine Design*. April 14, 1988, pp. 234-35.
- [17] Jean-Pierre Brog, Claire-Lise Chanez, Aurelien Crochet, Katharina M. Fromm. Polymorphism, what it is and how to identify it: a systematic review. 2013.
- [18] Richard H. J. Hannink, Patrick M. Kelly, Barry C. Muddle. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. *Journal of the american ceramic society*. March 2000.
- [19] Kosmak T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP ceramic. *Dental Materials*. 1999; 15(6):426-433.
- [20] Erik Camposilvan, Fernando Garcia Marro, Alvaro Mestra, Marc Anglada. Enhanced reliability of yttria-stabilized zirconia for dental Applications. *Acta Biomaterialia*. 2015.
- [21] Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. *Biomaterials Science an Introduction to Materials in Medicine*. Elsevier Science, USA, 1996, p. 335-345.
- [22] Clarke I.C., Green D.D., Pezzotti G., Donaldson D. 20 years experience of zirconia total hip replacements. *Ceramic Orthopaedics Book* 79, 67-78, 2005.
- [23] Robert D.G. Carbon dioxide reduction on gadolinium-doped ceria cathodes. PhD Thesis. Department of Chemical Engineering, CASE Western Reserve University. May, 2009
- [24] S. Sánchez, Pablo. "Propiedades mecánicas y degradación de implantes dentales de circona". Proyecto de fin de carrera, Universidad Politécnica de Cataluña (2007).
- [25] Brian Derby. Additive Manufacture of Ceramics Components by Inkjet Printing. *Engineering Volume 1, Issue 1, March 2015, Pages 113–123*.
- [26] Obaldia. E.E, Jeong. C, Grunenfelder. L.K, Kisailus. D, Zavattieri. P. Analysis of the mechanical response of biomimetic materials with highly oriented microstructures through 3D Printing, mechanical testing and modeling. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2015 Aug; 48:70-85.
- [27] M. Faesa, H. Valkenaersa, F. Vogelera, J. Vleugelsb, E. Ferrarisa. Extrusion-based 3D Printing of ceramic components. *Procedia CIRP Volume 28, 2015, Pages 76–81*.
- [28] Ebert. J, Ozkol. E, Zeichner. A, Uibel. K, Weiss. O, Koops. U, Telle. R, Fischer H. Direct inkjet Printing of dental prostheses made of zirconia. *J Dent Res*. 2009 Jul;88 (7):673-6.

- [29] Huifeng Shaoa, Yong Hea, Jianzhong Fua, Dongshuang Hec, Xianyan Yangc, Jiajun Xied, Chunlei Yaod, Juan Yed, Sanzhong Xue, Zhongru Gouc. 3D printing magnesium-doped wollastonite/ β -TCP bioceramics scaffolds with high strength and adjustable degradation. *Journal of the European Ceramic Society*. Volume 36, Issue 6, May 2016, Pages 1495–1503.
- [30] P. D. Harmsworth, R. Stevens. Microstructure and phase composition of ZrO₂-CeO₂ thermal barrier coatings. *Journal of Materials Science* Volume 26, Issue 15, pp 3991-3995.
- [31] Lange F.F. Transformation toughening Part 1: Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations. *Journal of Materials Science* 17, 225- 234. 1982.
- [32] Schmauder S., Schubert, H. Significance of internal stresses for the martensitic transformation in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals during degradation. *Journal of the American Ceramic Society* 69 [7], 534-540, 1986.
- [33] Chevalier J., Deville S., Munch E., Jullian R., Lair F. Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. *Biomaterials* 25, 5539-5545, 2004.
- [34] Badwal, SPS (2013). Structural and Microstructural Stability of Ceria-Gadolinia Electrolyte Exposed to Reducing Environments of High Temperature Fuel Cells". *J. Mater. Chem. A* 1 (36): 10768.
- [35] Jain Rishabh, Radenka Maric. (5 April 2014). "Synthesis of nano-Pt onto ceria support as catalyst for water-gas shift reaction by Reactive Spray Deposition Technology". *Applied Catalysis A: General* 475: 461–468.
- [36] Oliver Roberts, Alexander J. G. Lunt, Siqi Ying, Tan Sui, Nikolaos Baimpas, Igor P. Dolbnya, Maria pArkens, Daniele Dini, Sergei M. Kreynin, Tee Khin Neo, Alecander M. Korsunsky. A study of phase Transformation at the Surface os a Zirconia cermic. *Proceedins of the Worls Congress on Engineering*, 2014.
- [37] Evans A.G., Heuer A.H. Review transformation toughening in ceramics: Martensitic transformations in crack-tip stress fields *Journal of the American Ceramic Society* 63 [5- 6], 241-248, 1980.
- [38] Turner, C.D. Ashby M.F., The Cold Isostatic Pressing of Composite Powders-I. Experimental Investigations Using Model Powders, *Acta Mater*, Vol. 44. Nº 11, 4521-4530, 1996.
- [39] Leonir Gómez, "Procesos secuenciales de consolidación. Una aplicación en la obtención de materiales pulvimetalúrgicos", *CITEG Revista Arbitrada*, Año 2, Nº3, 61-68, Enero-Junio 2008.
- [40] Graham, T., *Journal of the Chemical Society.*, vol. 17, p.318,1864.
- [41] A super antioxidant based on material used in vehicle catalytic converters. KurzweilAI. 2013-10-14. Retrieved 2013-10-24.
- [42] Pawley JB (editor) (2006). *Handbook of Biological Confocal Microscopy* (3rd ed. edición). Berlin: Springer. ISBN 038725921X.
- [43] Miguel Yesid Hernández Sánchez, Tesis: "Síntesis de pigmentos cerámicos por métodos no convencionales: Técnica Sol-Gel", Medellín: TDG Universidad Nacional de Colombia, 11-16, 2013.

- [44] Goldstein, J.I., Yakowitz, H. Practical Scanning Electron Microscopy: Electron and Ion microprobe Analysis. New York : Plenum Press (1977).
- [45] ASTM E 92-82. Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials. ASTM International. Agost del 2016
- [46] UNE-EN ISO 643:2004. Acero. Determinación micrográfica del tamaño de grano aparente. AENOR. Agost del 2016



Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Pressupost

TREBALL DE FI DE GRAU

A faded background image of a large, ornate building with a central dome and many windows, likely a university building.

" IMPRESSIÓ 3D DE MATERIALS CERÀMICS BASE ZIRCÒNIA PER APLICACIONS DENTALS"

TFG presentat per obtenir el títol de GRAU en
ENGINYERIA MECÀNICA per
Daniel López Moreno

Barcelona, 11 d'Octubre de 2016

Directora: Gemma Fargas Ribas
Codirector: Joan Josep Roa

Departament de Ciència i Enginyeria dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica (CMEM)
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

CAPÍTOL 9:

PRESSUPOST

MATERIAL UTILITZAT			
PRODUCTE	QUANTITAT	COST/U.	COST TOTAL
3Y-TZP	1,000 kg	150 €/Kg	150,00 €
CeO2	0,600 Kg	90 €/Kg	54,00 €
Agar-Agar	0,125 kg	100 €/Kg	12,50 €
Pasta de diamant Superabrasive 30 µm	0,250 L	110 €/L	27,50 €
Pasta de diamant Superabrasive 6 µm	0,250 L	100 €/L	25,00 €
Pasta de diamant Superabrasive 3 µm	0,250 L	90 €/L	22,50 €
Suspensió col·loïdal Sílica Buejler Matermat 2	0,250 L	180 €/L	45,00 €
Pany de polir Struers MD 220	1	67 €/u.	67,00 €
Pany de polir Struers P320	1	15 €/u.	15,00 €
Pany de polir Struers MD Plan	1	65 €/u.	65,00 €
Pany de polir Struers MD Dac	1	65 €/u.	65,00 €
Pany de polir Struers MD Nap	1	90 €/u.	90,00 €
Baquelita Conductora	0,180 Kg	10 €/Kg	1,80 €
Acetona	0,500 L	10 €/L	5,00 €
Etanol	0,500 L	10 €/L	5,00 €
Aigua destil·lada	10,000 L	0,50 €/L	5,00 €
Oli per impressora	0,100 L	3 €/L	0,30 €
SUBTOTAL			520,60 €

CARACTERITZACIÓ DE LES MOSTRES			
Impressora 3D	40h	15 €/h	600,00 €
Ultrasons	3h	5 €/h	15,00 €
Agitador/Escalfador	20h	5 €/h	100,00 €
FIB/SEM	6h	50 €/h	300,00 €
Assaig Arquímedes	2h	30 €/h	60,00 €
Màquina assaig Degradació Hidrotèrmica "Autoclave"	24h	5 €/h	120,00 €
Duròmetre Vickers	4h	15 €/h	60,00 €
Polidora	40h	15 €/h	600,00 €
Serra amb disc de diamant	6h	10 €/h	60,00 €
Forn Nabertherm	162h	15 €/h	2.430,00 €
Embotidora	0,5h	5 €/h	2,50 €
Microscopi Confocal	20h	50 €/h	1.000,00 €
Microscopi Òptic	4h	20 €/h	80,00 €
SUBTOTAL			5.427,50 €
ALTRES COSTOS			
Material de laboratori			100,00 €
Peces impressora 3D			30,00 €
Ús de laboratoris			2.500,00 €
Material d'oficina			30,00 €
SUBTOTAL			2.660,00 €
COST DE L'ENGINYERIA PER PART DEL PROJECTISTA			
Configuració de la màquina per 2 extrusors	105h	30 €/h	3.150,00 €
Reparació impressora	15h	30 €/h	450,00 €
Preparació material	15h	30 €/h	450,00 €
Preparació mostres	40h	30 €/h	1.200,00 €
Caracterització de les mostres	60h	30 €/h	1.800,00 €
Anàlisi dels resultats	70h	30 €/h	2.100,00 €
Desenvolupament de la memòria	200h	30 €/h	6.000,00 €
SUBTOTAL			15.150,00 €
COST DE L'ENGINYERIA DE SUPORT			
Tècnic FIB/SEM	6h	50 €/h	300,00 €
Tècnic de suport	15h	50 €/h	750,00 €
Tutor del TFG	60h	70 €/h	4.200,00 €
Coordinador del TFG	30h	60 €/h	1.800,00 €
SUBTOTAL			7.050,00 €
COST TOTAL DEL PROJECTE			
CONCEPTE			COST
Cost total associat al material fungible			520,60 €

Cost total associat a la caracterització de les mostres	5.427,50 €
Cost total associat a altres costos	2.660,00 €
Cost total associat al cost de l'enginyeria	15.150,00 €
Cost total associat al cost de l'enginyeria de suport	7.050,00 €
COST TOTAL DEL TREBALL DE FI DE GRAU	30.808,10 €